This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

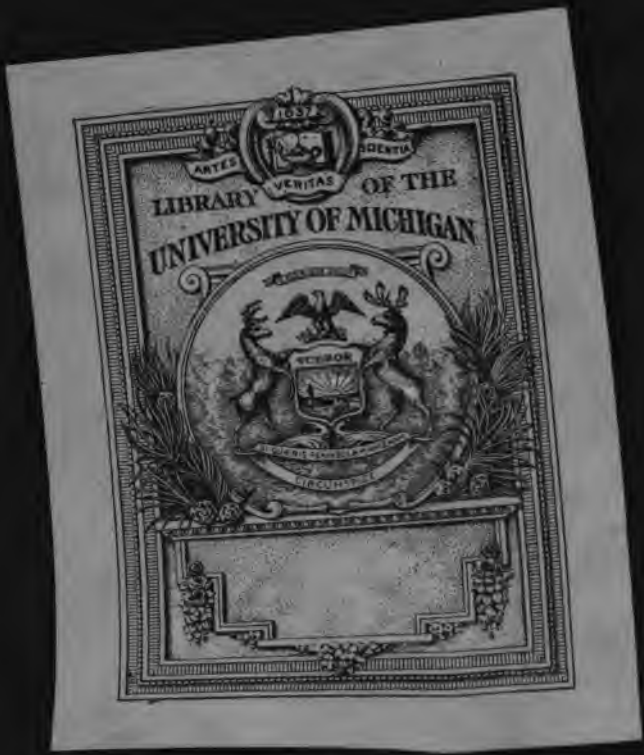
+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

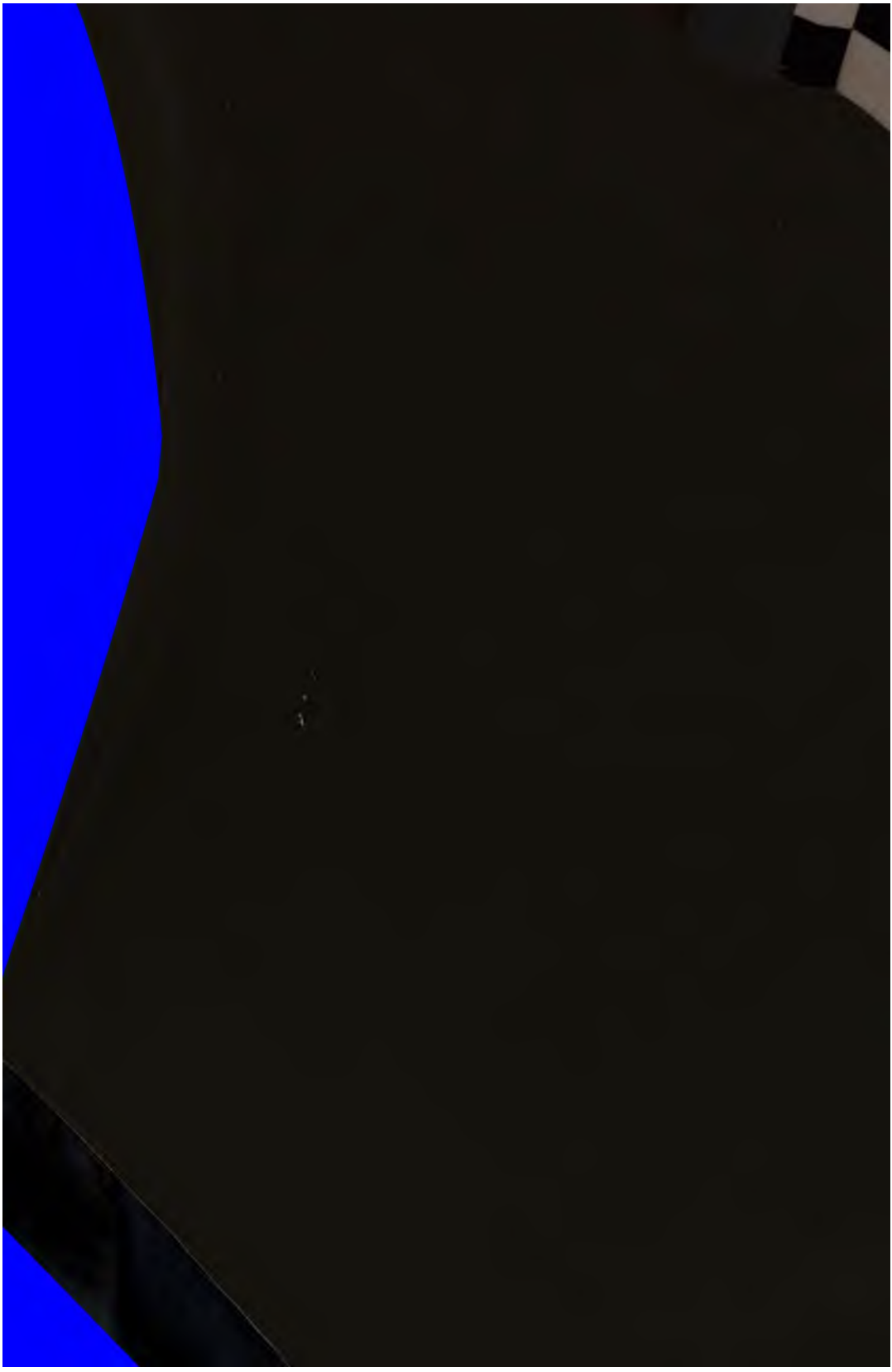
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

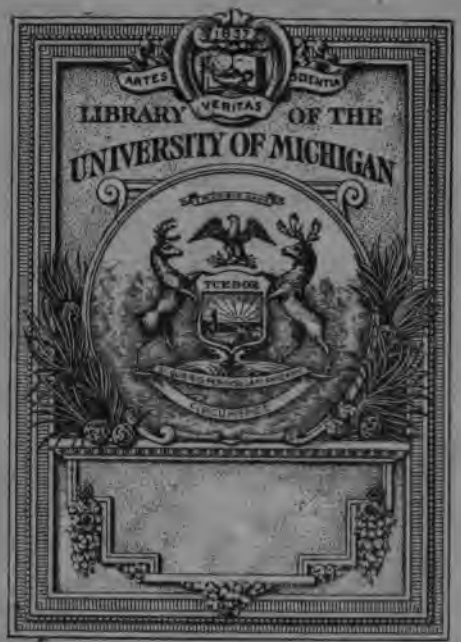
+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.


1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TUEBOR




ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
TURRIS

SCIENCE LIB.

SCIENCE LIB.
QD
325
.R57

DIE GLYKOSIDE

CHEMISCHE MONOGRAPHIE DER PFLANZENGLYKOSIDE NEBST SYSTEMATISCHER DARSTELLUNG DER KÜNSTLICHEN GLYKOSIDE

VON

DR. J. J. L. VAN RIJN, 1867-
DIREKTOR DER LANDWIRTSCHAFTLICHEN REICHSVERSUCHSSTATION
IN MASTRICHT

BERLIN
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER
SW 46 SCHÖNEBERGERSTR. 17a
1900

Alle Rechte vorbehalten

Druck von Ehrhardt Karras, Halle a. S.

Vorwort.

Die Bearbeitung eines besonderen Werkes über die Glykoside wurde in Angriff genommen mit der Absicht, eine kurz gefasste Zusammenstellung der chemischen Eigenschaften dieser Körperklasse zu geben. Der Zeitpunkt scheint mir um so glücklicher gewählt, als das Studium der Glykoside zufolge der genialen Arbeiten von E. Fischer gerade in den letzten Jahren in eine neue Phase eingetreten ist und der Begriff „Glykosid" dadurch zu wissenschaftlicherer Bedeutung erhoben wurde. Im Laufe der Bearbeitung dieses Buches erwies sich aber sehr bald eine kurze Behandlung des Stoffes als etwas unzweckmässiges. Infolge der mangelhaften Kenntnis der Eigenschaften verschiedener Pflanzenglykoside bin ich genötigt gewesen, bei fast sämtlichen, abgehandelten Körpern die Darstellungsmethode zu beschreiben, weil diese in vielen Fällen das einzige Mittel darbietet, um die fraglichen Stoffe als Individua zu charakterisieren. Ausserdem schien es mir von grossem Wert die Gründe, welche zur Aufstellung der Konstitutionsformeln geführt haben, einigermassen eingehend zu besprechen, weil dem Studierenden dadurch Gelegenheit gegeben wird sich über den Wert der aufgestellten Formeln ein eigenes Urteil zu bilden und der phytochemische Forscher bei selbstständigen Arbeiten sich leichter eine eigene Methode zur Behandlung eines neuen Körpers auszuarbeiten in der Lage ist. Obwohl ich überzeugt bin, dass der Phytochemiker in

037472

vielen Fällen bei seinen Forschungen einer pharmakologischen Kenntnis der Pflanzenstoffen nicht entbehren kann, habe ich mich doch auf eine rein chemische Behandlung beschränkt, weil andernfalls den Umfang einer derartigen chemisch-pharmakologischen Monographie zu umfangreich geworden wäre.

So viel wie möglich bin ich bei diesem Werke von den Originalabhandlungen über die verschiedenen Gegenstände ausgegangen, nur ausnahmsweise, wo mir die Hauptarbeiten nicht zur Verfügung standen, habe ich Referate benutzt. Bei gewissen älteren Angaben, welche meistens nur historisches Interesse besitzen, habe ich mich mit der Wiedergabe der Citate aus anderen Werken begnügt. Ausser zahlreichen Zeitschriften sind von mir vorzugsweise folgende grössere Werke benutzt worden:

O. Jacobsen, Die Glykoside. Sep. Abdr. aus Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie.

Husemann und Hilger, Die Pflanzenstoffe.

G. Dragendorff, Die Heilpflanze.

F. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.

C. Hartwich, Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche.

M. Greshoff, Eerste en Tweede Verslag van het Onderzoek naar de Plantenstoffen van Nederlandsch Indië.

M. Greshoff, Beschrijving der giftige en bedwelmende planten bij de vischvangst in gebruik.

E. Schmidt, Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie.

Trotz allen Bestreben den Gegenstand möglichst eingehend und erschöpfend darzustellen, bin ich mir bewusst, dass hier und da Lücken auszufüllen oder Berichtigungen nötig sein werden. Der Grund hierfür dürfte zum Teil in der Unsicherheit zu suchen sein, welche auf dem abgehandelten Gebiete noch vielfach herrscht, anderseits bitte ich aber die Kritik freundlichst zu beachten, dass hier der erste Versuch gemacht worden ist, eine eingehende che-

mische Behandlung der Glykoside in Form eines Handbuches zu liefern. Jede Berichtigung wird bei einer günstigen Aufnahme dieses Buches bei Bearbeitung einer zweiten Auflage gern berücksichtigt werden.

Schliesslich sei es mir gestattet auch an dieser Stelle, Herrn Dr. P. Siedler, ehemaligem Redakteur der Berichte der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft, meinen verbindlichsten Dank für die Korrektur des Textes dieses Werkes auszusprechen. Die sich aus meiner noch mangelhaften Beherrschung der deutschen Sprache ergebenden Schwierigkeiten sind durch das freundliche Entgegenkommen des genannten Fachmannes, wie ich glaube in befriedigender Weise beseitigt worden.

So übergebe ich nun diese Arbeit dem Urteile unparteiischer Sachverständigen in der Hoffnung, dass ihr in chemisch.-pharmaceutischen wie pharmakologischen Kreisen, sowie unter den Studierenden und sonstigen Freunden der phytochemischen Forschung ein freundliches Entgegenkommen zu Teil werde.

Mastricht, März 1900.
(Holland)

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Vorwort III
Einleitung 1

Erster Teil.

Die künstlichen Glykoside.

Allgemeiner Teil.

I. Darstellung von künstlichen Glykosiden 10
II. Allgemeine Eigenschaften der künstlichen Glykoside 14
III. Konstitution der künstlichen Glykoside 15

Spezieller Teil.

I. Verbindungen der Zuckerarten mit Methylalkohol.

α-Methylglukosid 25
β-Methylglukosid 27
Glukosedimethylacetal 28
α-Methyl-l-Glukosid 30
β-Methyl-l-Glukosid 30
α-Methyl-i-Glukosid 30
Methylmannosid 31
α-Methylgalaktosid 31
β-Methylgalaktosid 32
Methylfruktosid 33
Methylrhamnosid 34
Methylarabinosid 34
α-Methylxylosid 35
β-Methylxylosid 35
Methylglukoheptosid 36

II. Verbindungen der Zuckerarten mit Aethylalkohol.

α-Aethylglukosid 37
Aethylgalaktosid 38

Seite

Aethylrhamnosid 38
Aethylarabinosid 39
Diäthylglukose 39

III. Verbindungen der Zuckerarten mit kohlenstoffreichen Alkoholen.

Propylglukosid 40
Benzylglukosid 41
Benzylarabinosid 41

IV. Verbindungen der Zuckerarten mit mehrwertigen Alkoholen.

Glykolglukosid 42
Glyceringlukosid 42

V. Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen.

Glukoseäthylmercaptal 45
Mannoseäthylmercaptal 46
Galaktoseäthylmercaptal 46
Rhamnoseäthylmercaptal 47
Arabinoseäthylmercaptal 47
α-Glukoheptoseäthylmercaptal 47
Glukoseamylmercaptal 48
Glukosebenzylmercaptal 49
Galaktosebenzylmercaptal 49
Rhamnosebenzylmercaptal 49
Arabinosebenzylmercaptal 50

VII. Verbindungen der Zuckerarten mit mehrwertigen Mercaptanen.

Glukoseäthylenmercaptal 51
Mannoseäthylenmercaptal 51
Galaktoseäthylenmercaptal 52
Rhamnoseäthylenmercaptal 52
Glukosetrimethylenmercaptal 53
Arabinosetrimethylenmercaptal 53

VII. Verbindungen der Zuckerarten mit Phenolen.

Phenolglukosid 55
Glukose-Resorcin 56
Arabinose-Resorcin 57
Arabinose-Brenzcatechin 58
Glukose-Orcin 59
Arabinose-Pyrogallol 59

IX. Verbindungen der Zuckerarten mit Phloroglucin.

Glukose-Phloroglucin 69
Mannose-Phloroglucin 60

Seite
Galaktose-Phloroglucin 61
Fruktose-Phloroglucin 61
Arabinose-Phloroglucin 61
Xylose-Phloroglucin 62

Guajakolglukosid 63
Eugenolglukosid 64
Thymolglukosid 64
α-Naphtolglukosid 64

X. Verbindungen der Zuckerarten mit Aldehyden.
Chloralglykoside 66
α-Chloralose 66
β-Chloralose 67
Arabino-Chloralose 68
α-Arabino-Chloralose 68
β-Arabino-Chloralose 69
Xyloso-Chloralose 69

XI. Verbindungen der Zuckerarten mit Ketonen.
Acetonrhamnosid 70
Glukosediaceton 71
Fruktosediaceton 72
β-Fruktosediaceton 72
Arabinosediaceton 72

XII. Verbindungen der Zuckerarten mit den Oxysäuren.
Glukosido-Glykolsäure 74
Glukosido-Milchsäure 75
Glukosido-Glycerinsäure 75
Glukosido-Glukonsäure 76
Galaktosido-Glukonsäure 76
Arabinosido-Glukonsäure 76
Glukose-Oxyoleïnsäure 77
Glukose-Gerbsäure 77

XIII. Verbindungen der Zuckerarten mit stickstoffhaltigen Körpern.
Glukosamin 78
Galaktosamin 78
Fruktosamin 78
Isoglukosamin 79
Glukosanilid 79
Rhamnosanilid 81

Seite
Galaktosanilid 81
Fruktosanilid 82
Glukosotoluid 82
Galaktoso-p-Toluid 82
Glukoso-o-Diamidobenzol 83
Galaktoso-o-Diamidobenzol 85
Biglukoso-o-Diamidobenzol 85
Glukoso-m und p-Diamidotoluol 86
Biglukoso-m und p-Diamidotoluol 86
Glukoso-Amidoguanidin 86
Galaktoso-Amidoguanidin 88
Milchzucker-Amidoguanidin 88
Arabinoso-Amidoguanidin 89
Glukoso-γ-Diamidobenzoësäure 89
Galaktoso-γ-Diamidobenzoësäure 90

Zweiter Teil.

Die Pflanzenglykoside.

Allgemeines 91
Pinaceae
Coniferin 96
Thujin 105
Pinipikrin 107
Picein 107
Gramineae
Liliaceae
Chamaelirin 110
Aloëglykoside 111
Scillaïn 114
Yucca-Saponin 115
Convallamarin 115
Convallarin 116
Paristyphnin 116
Paridin 117
Sarsaparillglykoside 118
Parillin 118
Smilasaponin 121
Sarsasaponin 123
Glycyphyllin 125
Iridaceae
Iridin 126

Seite
Crocin 139
Pikrocrocin 140
Salicaceae
Populin 141
Salicin 143
Fagaceae
Quercitrin 153
Moraceae
Antiarin 161
Urticaceae
Proteaceae
Leucoglykodrin 163
Santalaceae
Osyritrin 164
Polygonaceae
Polygonin 165
Chrysophan 165
Caryophyllaceae
Herniarin 168
Saporubrin 169
Levantisches-Sapotoxin 171
Agrostemma-Sapotoxin 173
Ranunculaceae
Melanthin 176
Adonin 177
Adonidin 177
Helleborein 178
Helleborin 180
Magnoliaceae
Calycanthaceae
Anonaceae
Monimiaceae
Boldo-Glykosid 182
Cruciferae
Sinigrin 183
Sinalbin 191
Indican 199
Cheiranthin 211
Saxifragaceae
Glykobernsteinsäure 212
Hydrangin 212
Rosaceae

Seite

Saponinsubstanzen 213
Quillajasäure 221
Sapotoxin 223
Phloridzin 225
Glykodrupose 230
Fragiarin 231
Villosin 231
Gerbsäure der Rubus villosus 231
Amygdalin 232
Amorphes Amygdalin (Laurocerasin) 238

Leguminosae

Cathartinsäure 240
Glykosid aus Cassia Tora 241
Sophorin 241
Baptisin 243
Gastrolobin 246
Cyclopin 247
Oxycyclopin 248
Lupinid 248
Ononin 250
Wistarin 252
Robinin 252
Coronillin 253
Vicin 254
Convicin 257
Tesu-Glykosid 258

Tropaeolaceae

Glykotropaeolin 258

Linaceae

Linamarin 260

Rutaceae

Rutin 262
Barosmin 263
Angusturin 263
Skimmin 264
Murrayin 264
Naringin 265
Aurantiamarin 267
Hesperidin 268

Simarubaceae

Valdivin 271
Samaderin 272

Seite

Polygalaceae
Polygalasäure 272
Senegin 274
Euphorbiaceae
Coriariaceae
Coriamyrtin 276
Anacardiaceae
Fustin 277
Corynocarpaceae
Karakin 286
Aquifoliaceae
Celastraceae
Evonymin 287
Hippocastanaceae
Aesculin 288
Argyräscin 295
Aphrodäscin 295
Rosskastaniensaponin 296
Kastanienquercitrin 296
Sapindaceae
Sapindus-Sapotoxin 297
Rhamnaceae
Xanthorhamnin 299
Rhamnazinglykosid 303
Frangulin 304
Frangulasäure 307
Pseudofrangulin 308
Avornin 310
Lokaïn 311
Vitaceae
Rebenfarbstoff-Glykosid 313
Tiliaceae
Malvaceae
Gossypiumglykosid 314
Theaceae
Assamin 316
Assamsäure 317
Camellin 317
Dipterocarpaceae
Macleyin 317
Cistaceae
Helianthemum-Glykosid 318

Seite
Violaquercitrin 318
Caricaceae
Carposid 319
Datiscaceae
Datiscin 320
Thymelaceae
Daphnin 322
Lythraceae
Punicaceae
Gerbsäuren der Punica Granatum 327
Combretaceae
Gerbsäuren der Terminalia chebula 329
Myrtaceae
Myrticolorin 330
Araliaceae
Araliin 331
Hederaglykosid 331
Umbelliferae
Apiin 333
Kellin 336
Ericaceae
Ericolin 337
Asebotin 337
Asebo-Quercitrin 339
Gaultherin 340
Arbutin (Hydrochinonglukosid) 342
Methylarbutin 343
Heidelbeerfarbstoff 344
Saponinsubstanzen der Anagallis arvensis 346
Primulaceae
Cyclamin 348
Sapotaceae
Sapotin 351
Oleaceae
Fraxin 352
Phillyrin 354
Syringin 356
Chionanthin 358
Loganiaceae
Loganin 359
Gentianaceae
Menyanthin 360

Seite

Erythrocentaurin 362
Gentiopikrin 363
Apocynaceae
Apocynein 365
Carissin 365
Strophantin 365
Neriodoreïn und Neriodorin 370
Rosaginin 371
Neriin 372
Oleandrin und Nerianthin 373
Ouabain 374
Plumierid 376
Cerberin 378
Thevetin 380
Thevetosin 380
Urechitin und Urechitoxin 381
Asclepiadaceae
Asclepiadin 382
Condurangin 382
Gymneminsäure 386
Periplocin 387
Sarcolobid 389
Vincetoxin 390
Convolvulaceae
Convolvulin 391
Jalapin (Scammonin) 396
Ipomoëin 398
Turpethin 399
Tampicin 400
Pharbitis-Glykosid 401
Cuscutin 402
Hydrophyllaceae
Borragineae
Verbenaceae
Vitexin 404
Labiatae
Teucrin 406
Solanaceae
Dulcamarin 407
Hyoscypikrin 407
Fabiana-Glykotannoid 408
Scopolin 409

Seite

Scrophulariaceae
Curangin 411
Digitalis-Glykoside 413
Digitalin 414
Digitonin 417
Digitoxin 421
Digitophyllin und Digitaline cristallisée 425
Gratiolin 426
Rhinanthin 427
Bignoniaceae
Orobanchaceae
Globulariaceae
Globularin 428
Rubiaceae
Chinovin 429
Chinagerbsäure 434
Chinovagerbsäure 435
Danaïn 435
Caïncin (Caincasäure) 436
Randiasaponin und Randiasäure 437
Cephalanthin 439
Cephalanthus-Saponin 443
Cephalanthus-Gerbsäure 443
Kaffeegerbsäure 444
Morindin 446
Glykoside der Krappwurzel 447
Ruberythrinsäure 449
Alizarin 452
Purpuroxanthin 454
Munjistin 455
Purpuringlykosid 456
Pseudopurpurin 457
Rubiadinglykosid 458
Caprifoliaceae
Cucurbitaceae
Prophetin 461
Elaterinid 462
Bryonin 463
Colocynthin 464
Megarrhizin und Megarrhin 466
Compositae
Vernonin 467

Seite
Eupatorin 468
Helianthsäure 468
Absinthiin 469
Achilleïn 470
Atractylsäure 471
Eurybin 472
Cichorium-Glykosid 472

Nachträge.

Künstliche Glykoside 474
β-β-Naphtolglukosid 474
β-p-Kresolglukosid und β-o-Kresolglukosid 474
β-Carvakrolglukosid 475
β-Naphtolgalaktosid 475
Methylen-Glukose 475
Iridaceae
Iridin 476
Salicaceae
Salicin 477
Myrtaceae
Santalaceae
Osyritrin 478
Hamamelidaceae
Rosaceae
Amydalin 479
Leguminosae
Indican 479
Tropaeolaceae
Glykotropaeolin 483
Rutaceae
Polygalaceae
Sapindaceae
Rhamnaceae
Xanthorhamnin 484
Ericaceae
Gaultherin 487
Spirain 488
Convolvulaceae
Convolvulin 489
Allgemeines 489
Sachregister 491
Botanisches Register 505

Einleitung.

Als Glykoside[1]) kann man im allgemeinen diejenigen Körper betrachten, welche unter gewissen Einflüssen mehr oder weniger leicht in eine Zuckerart und irgend welche andere, der Gruppe der aromatischen oder Fettkörper angehörige Verbindung gespalten werden können.

Die Spaltung kann sowohl durch Fermente wie durch chemische Agentien hervorgerufen werden. Zu den glykosidspaltenden Fermenten gehören z. B. Emulsin, Myrosin, Erythrozym, Betulase u. s. w., wobei jedoch bemerkt sei, dass die spaltende Wirkung auf eine kleinere Anzahl von Glykosiden beschränkt ist, in der Weise, dass jedes Ferment meistens nur im stande ist ein bestimmtes oder jedenfalls nur wenige Glykoside in ihre Bestandteile zu zerlegen. Das spaltende Ferment begleitet als Regel in der Pflanze das Glykosid, auf welches es in erster Stelle seine Wirkung auszuüben im stande ist; so kennen wir in den bitteren Mandeln das Glykosid Amygdalin und das dieses spaltende

[1]) Ich ziehe die Orthographie „Glykosid" dem auch vielfach gebrauchten Worte „Glukosid" vor, um damit einen mehr allgemeinen Begriff anzudeuten. Das Wort Glukosid würde da zu benutzen sein, wo von einer Verbindung mit Traubenzucker = Glukose die Rede ist, im Gegensatz zu den Verbindungen mit anderen Zuckerarten, die mit den Namen Rhamnoside, Arabinoside u. s. w. angedeutet werden.

Ferment Emulsin, im schwarzen Senf das Glykosid Sinigrin und das Ferment Myrosin, in *Betula lenta* das Glykosid Gaultherin neben dem Ferment Betulase. Seinerseits fehlt aber dem Emulsin die Fähigkeit das Gaultherin zu zersetzen, auch wird das Amygdalin durch Betulase selbst bei längerer Einwirkung nicht gespalten.

Chemischen Agentien gegenüber verhalten sich die Glykoside sehr verschieden. Einige zerfallen schon beim Kochen mit Wasser, besonders unter Druck, während andere erst durch Einwirkung von verdünnten Alkalien oder Säuren in ihre Komponenten zerlegt werden. Am allgemeinsten anwendbar sind verdünnte Schwefelsäure und verdünnte Salzsäure, obwohl hier gleich bemerkt werden soll, dass die Wahl der Säure nicht immer gleichgültig ist, da einige Glykoside leichter durch Salzsäure als durch Schwefelsäure gespalten werden. Einige Glykoside werden schon durch die Einwirkung von starken organischen Säuren wie z. B. Oxalsäure und Citronensäure hydrolisiert.

In einigen Fällen kann der elektrische Strom Zerlegung der Glykoside hervorrufen, in der Weise, dass Traubenzucker, Kohlensäure, Kohlenoxyd und Humusstoffe am positiven, die anderen Körper und deren Zersetzungsprodukte am negativen Pole auftreten.

Da bei der Spaltung der Glykoside meistens Aufnahme von Wasser stattfindet, hat man dieselben als ätherartige Verbindungen aufgefasst. Diese Annahme erhält eine wesentliche Stütze durch die Kenntnis der Zusammensetzung der künstlichen Glykoside, da diese Körper sich in chemischer Hinsicht vielen natürlichen Glykosiden ganz ähnlich verhalten. Mit Sicherheit lässt sich aber über die Weise, in welcher der Zuckerrest in den Glykosiden gebunden ist, nichts feststellen, da nicht nur in vielen Fällen die Spaltungsprodukte, sondern auch die Formeln der Glykoside eine nähere Bestätigung bedürfen. Dass die Art der Bindung bei den verschiedenen Glykosiden sehr verschieden sein kann, geht sowohl aus der verschiedenen Leichtigkeit mit

welcher diese gespalten werden, als auch aus deren sonstigem chemischen Verhalten hervor. Während sich einige derselben mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin verbinden, ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung reduzieren, geben andere keine dieser Reaktionen. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist wahrscheinlich auf die Anwesenheit bezugsweise das Fehlen der unveränderten Aldehydgruppe zurückzuführen. Skraup,[1]) Fischer[2]) und Marchlewski[3]) nehmen an, dass in vielen Glykosiden der Traubenzucker vermutlich als Anhydrid des siebenwertigen Alkohols $C_6H_{14}O_7$ gegenwärtig ist, also in einer Form, welche keine Aldehydgruppe enthält.

Wie schon oben gesagt ist, findet die Spaltung der Glykoside meist unter Wasseraufnahme statt, und es lässt sich vermuten, dass auch mehrere Fälle, wobei anscheinend die Spaltung ohne Wasseraufnahme oder sogar unter Wasserabspaltung vor sich geht, auf die Unsicherheit der Formeln zurückzuführen sind. Zum Beispiel ist nach Gadamer die Formel des Sinigrins nicht, wie bis dahin angenommen wurde,

$$C_{10}H_{18}NS_2KO_{10} \text{ sondern } C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O;$$

die Annahme, dass die Spaltung des Sinigrinmoleküls ohne Wasseraufnahme stattfindet, ist somit unrichtig. Liebermann und Bergami wiesen nach, dass die bis dahin gültige Formel der Ruberythrinsäure $C_{20}H_{22}O_{11}$ in $C_{26}H_{28}O_{14}$ umgeändert werden muss, dass daher auch hier die Spaltung unter Wasseraufnahme vor sich geht nach der Gleichung:

$$C_{26}H_{28}O_{14} + 2H_2O = C_{14}H_8O_4 + 2C_6H_{12}O_6.$$

Die Zahl der bei der Spaltung eintretenden Wassermoleküle kann sehr verschieden sein; so nimmt z. B. Salicin ein, Populin zwei, Hesperidin drei, Helleborin vier, Jalapin

[1]) Monatsh. f. Chem. 10. 401.

[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. und Landwirtschaft 31. 67.

[3]) Chem. News 67. 299.

fünf, Senegin sieben, Scammonin acht und Turpethin zwölf Moleküle Wasser auf, wobei dann auch meistens die Zahl der abgeschiedenen Moleküle Zucker eine wechselnde sein kann. In einigen Fällen ist der abgeschiedene Zucker nicht Glukose, sondern eine andere Zuckerart. So geben z. B. Quercitrin, Xanthorhamnin, Rutin, Frangulin und Datiscin bei der Hydrolyse Rhamnose; Hesperidin giebt Rhamnose neben Glukose, Antiarin giebt Antiarose, Chinovin, Chinovose u. s. w.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass in denjenigen Fällen, wo die Spaltung des Glykosids mit alkoholischer Salzsäure vorgenommen wurde, die Möglichkeit vorliegt, dass anstatt des Zuckers eine Verbindung des Zuckers mit Alkohol entsteht, wie das z. B. bei der Spaltung des Chinovins der Fall ist. Der dabei gebildete Körper „Chinovit" erwies sich später durch die Untersuchungen von Fischer und Liebermann als eine Verbindung des Alkohols mit einer Zuckerart, der Chinovose, und stellte sich also als ein sekundär entstandenes Glykosid: das Aethylchinovosid heraus.

Da, wo mehrere Zuckerreste im Glykosidmolekül vorkommen, ist es sehr wahrscheinlich, dass dieselben als Polysaccharide im Molekül vorhanden sind und dass alsdann bei der Hydrolyse zuerst das Polysaccharid zerlegt wird unter Abspaltung eines Teiles des Zuckers und Bildung eines sekundären Glykosids, welches dann für sich wieder weiter in Zucker und irgend welche andere Verbindung zerlegt werden kann. Ein Beispiel hierzu liefert das Amygdalin. Dieses Glykosid zeigt die bemerkenswerte Eigenschaft, dass es mit Hefenenzymen zunächst nur ein Molekül Zucker abspaltet unter Bildung eines neuen Glykosids, welches von E. Fischer[1]) den Namen „Mandelnitrilglukosid" = Amygdonitrilglukosid erhielt. Die Spaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:

[1]) B. 28. 1508.

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}O_{17}NO_6$$

Amygdalin — Mandelnitril-glukosid.

Durch Emulsin kann alsdann das sekundäre Glykosid weiter zerlegt werden. Dieses Verhalten erinnert uns an die Einwirkung von Hefenenzymen auf Maltose, welche bekanntlich in Traubenzucker verwandelt wird. Es lässt sich also vermuten, dass das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich konstruierten Diglukose ist. Es sind auch Fälle bekannt, wo die Abspaltung des ersten Zuckerrestes unter Bildung eines sekundäres Glykosids so leicht stattfindet, dass bei den gewöhnlichen Methoden der Pflanzenanalysen das primäre Glykosid gar nicht oder nur in Spuren gefunden wird, dass man somit das sekundäre Produkt zuerst auffindet und als Hauptprodukt zu betrachten geneigt ist. Ich meine hier die Frangulasäure, welcher Name von Kubly zuerst dem sekundären Glykosid der Faulbaumrinde gegeben wurde. Als später Aweng nachwies, dass die Frangulasäure Kubly's nicht von vornherein gebildet in der Pflanze vorkommt, sondern erst als sekundäres Produkt aus der sogenannten rohen Frangulasäure entsteht, erhielt die Frangulasäure Kubly's den Namen Pseudofrangulin, während der Name Frangulasäure für das primäre Glykosid beibehalten wurde. Es kommt mir im allgemeinen sehr wahrscheinlich vor, dass die Pflanzenkörper viel häufiger als bis jetzt angenommen wird als glykosidische Verbindungen in der Pflanze vorhanden sind, und dass besonders diejenigen Körper, welche zur Zeit als „Bitterstoffe", „indifferente Stoffe" u. s. w. bekannt sind, sich zuletzt, wenn die Methoden der Pflanzenanalysen vollkommener sein werden, als sekundäre Pflanzenstoffe erweisen werden; das heisst, dass es unter ganz bestimmten Bedingungen gelingen wird, die primären Substanzen zu erkennen, wenn nur die Einflüsse ausgeschlossen werden, welche die Zerlegung des primären, noch unbekannten Produktes veranlassen.

Ueber die Natur der neben Zucker abgespalteten Körper lassen sich wenig allgemeine Gesichtspunkte aufstellen, nur lässt sich voraussetzen, dass dieselben eine Atomgruppe enthalten müssen, welche im stande ist mit dem Zucker eine chemische Verbindung zu bilden. Bei den künstlichen Glykosiden begegnen wir Verbindungen der Zuckerarten mit Alkoholen, Mercaptalen, Phenolen, Ketonen, Oxysäuren, Aminen u. s. w., und es ist somit sehr wahrscheinlich, dass auch bei den Pflanzenglykosiden der mit dem Zucker in Verbindung getretene Rest sehr verschiedener Natur sein kann. In einigen Fällen werden neben Zucker mehrere Verbindungen abgespalten:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{20}H_{22}O_8} + 2H_2O = \underset{\text{Benzoesäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Saligenin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Sinigrin}}{C_{10}H_{16}KS_2O_9} + H_2O = \underset{\text{Allylsenföl}}{C_4H_5NS} + KHSO_4 + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure}}{HCN} + 2\underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Die Darstellung der Glykoside ist je nach der Natur derselben sehr verschieden. Während in einigen Fällen infolge der leichten Krystallisierbarkeit derselben ein einfaches Ausziehen mit Wasser oder Alkohol schon genügt um nach dem Verdunsten des Auszuges ein ziemlich reines Produkt zu erhalten, ist es in anderen Fällen notwendig ein Reinigungsverfahren einzuschalten. Letzteres besteht meistens darin, dass der wässerige Auszug oder das in Wasser aufgenommene alkoholische Extrakt der Pflanzenteile mit einem neutralen Metallsalze, z. B. Bleizucker, ausgefällt wird, um dadurch färbende Bestandteile und Extraktivstoffe zu entfernen. Die filtrierte Lösung wird alsdann mit Schwefelwasserstoff, phosphor- oder schwefelsaurem Natrium entbleit und behufs Krystallisation zum Verdunsten gebracht. Wenn die Entbleiung durch Schwefelwasserstoff stattgefunden hat, ist es meistens notwendig oder jedenfalls empfehlenswert die aus dem Bleizucker freigewordene Säure

vor dem Eindunsten mit Baryumkarbonat zu neutralisieren. Auch das Entfärben der alkoholischen Lösung mit Tierkohle giebt oft befriedigende Resultate.

Ein Umstand, welcher bei der Darstellung der Glykoside besonders beachtet werden muss, ist die Anwesenheit der glykosidspaltenden Fermente in den Pflanzenteilen. Ich habe schon früher darauf hingewiesen, dass in vielen Fällen eben diese Fermente eine besondere Darstellungsweise der Glykoside notwendig machen. Es gelingt vielfach die Fermente durch Ausziehen der Pflanzenteile mit Alkohol zu beseitigen, da alsdann die Glykoside in Lösung gehen, während die Fermente zurückbleiben. Ein zweites Mittel, um die spaltende Wirkung der Fermente zu vernichten, ist die Anwendung einer höheren Temperatur. Bekanntlich büssen die meisten Fermente ihre Wirkung bei 70—80° C. ein; werden also die wässerigen Auszüge schnell auf diese Temperatur gebracht, so ist sehr oft die Gefahr für eine zersetzende Wirkung vermieden. Es sei hierbei jedoch bemerkt, dass ein einfaches Erhitzen der trockenen Materialien auf 70—80°, selbst während mehrerer Stunden, nicht genügt, um den Fermenten ihre Wirkung zu nehmen, dass aber das Pflanzenpulver mit Wasser gemischt sein muss. Ich habe z. B. gepulverte schwarze Senfsamen mehrere Stunden auf 105° C. erhitzt, ohne dass dabei das darin enthaltene Ferment, das Myrosin, unwirksam wurde. Erst als ich während einer halben Stunde auf ungefähr 125° erhitzte, war nach dem Anrühren mit Wasser kein Geruch nach Senföl mehr wahrzunehmen. Dass hierbei das Glykosid, das Sinigrin, nicht zersetzt war, erwies ich dadurch, dass nach Zusatz eines wässerigen Auszuges von weissen Senfsamen ein starker Geruch nach Senföl auftrat. Trotzdem scheint mir die Anwendung einer so hohen Temperatur nicht empfehlenswert. Da man beim Ausziehen mit Wasser und nachherigen Erwärmen auf 70° eine teilweise oder sogar völlige Zersetzung der Glykoside durch die Wirkung der Fermente nicht umgehen kann, empfehle ich vielmehr

folgendes Verfahren: Man erwärmt die gepulverten Pflanzenteile auf dem Wasserbade bis die ganze Masse ungefähr die Temperatur von 70—80° angenommen hat, übergiesst alsdann mit Wasser von 80—90° und hält das ganze einige Zeit auf 70—80°. Man schliesst alsdann von vornherein die spaltende Wirkung der Fermente aus und vermeidet die Gefahr, dass durch eine zu hohe Temperatur Zersetzung der Glykoside eintritt.

Auch die Schimmelpilze spalten einige Glykoside, die ihnen als Nährstoff dienen können, in Zucker und Benzolderivate. Erstere wird von den Pilzfäden resorbiert, letztere können ebenfalls zur Nahrung benutzt werden oder sie bleiben unverändert in der Kulturflüssigkeit. Die Spaltung muss auf eine Enzymwirkung zurückgeführt werden, indem Emulsin aus den Pilzfäden in die Nährlösung übertritt. Ob vielleicht noch andere Enzyme diosmieren, wie es der Fall ist, wenn das Mycelium auf Wasser vegetiert, ist noch nicht sicher festgestellt. Einen besonders interessanten Vorgang stellt die Spaltung des Amygdalins dar. Während Emulsin, ebenso wie ein Extrakt aus Schimmelpilzen, das Amygdalin in Glukose, Benzaldehyd und Blausäure zerlegen, wirken die lebenden Pilzfäden auf dasselbe ganz anders ein, denn es entsteht weder Benzaldehyd noch Blausäure. Vielleicht muss man hier eine ähnliche Wirkung annehmen, wie bei Hefenenzymen. Enthält eine Kulturflüssigkeit ausser einem Glykosid noch einen zweiten Nährstoff, welcher dem Schimmelpilze besser zusagt und sich in grösserer Menge vorfindet, so zerlegt das Mycelium nur diesen. Erst nachdem die Menge desselben bis zu einem gewissen Grade vermindert ist, beginnt dann die Spaltung des Glykosids und schreitet dem Verschwinden des anderen Nährstoffes parallel vor.[1])

[1]) Puriewitsch, D. Botan. Ges. Ber. 1898, 16. 368, Ref. Chem. Zeit. 1899, 50.

Für einige Glykoside ist eine ganz besondere Darstellungsweise erforderlich; ich verweise in dieser Hinsicht auf den speziellen Teil dieses Buches. Auch die Einwirkung von allgemeinen chemischen Agentien, wie Oxydationsmitteln, Reduktionsmitteln u. s. w., werde ich hier nicht besprechen, da die Einflüsse dieser Körper in engerem Zusammenhange mit der Natur der neben dem Zucker in den Glykosiden vorkommenden Verbindungen stehen und somit besser bei den einzelnen Glykosiden Erwähnung finden sollen.

Erster Teil.

Die künstlichen Glykoside.

Allgemeiner Teil.

I. Darstellung von künstlichen Glykosiden.

Den ersten Versuch zur synthetischen Darstellung glykosidartiger Verbindungen machte Schützenberger,[1]) indem er Triacetylglukose mit Saligeninnatrium oder Saligeninblei erhitzte. Es entstand hierbei eine amorphe Verbindung, die sich durch verdünnte Schwefelsäure in Glukose und Saliretin spalten liess, jedoch nicht als identisch mit Salicin betrachtet werden konnte. In ähnlicher Weise wurde aus Rhamnetin ein Körper erhalten, welcher dem Rhamnegin (Xanthorhamnin) sehr ähnlich war.

Später ermittelte A. Michael[2]) ein Verfahren, mit dessen Hilfe es ihm gelang, Verbindungen der Glukose mit den einwertigen Phenolen darzustellen, die in ihrem Verhalten mit den natürlichen Glykosiden völlig übereinstimmten. Die Bildung dieser Körper beruht auf der Wechselwirkung zwischen der sogenannten Acetochlorhydrose und den Alkalisalzen der Phenole. Zuerst wurde in dieser Weise ein gut krystallisiertes Phenolglukosid erhalten; bald darauf

[1]) Annal. der Chem. u. Ph. 160, S. 95.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 14 (1881), S. 2097.

glückte die synthetische Darstellung des Helicins, eines dem natürlichen Glykosid Salicin sehr nahestehenden Körpers. Die Reaktionen können durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

I. $C_6H_7OCl(OC_2H_3O)_4 + C_6H_5OK + 4C_2H_5OH =$
Acetochlorhydrose Phenolkalium Aethylalkohol
$= C_6H_7O(OC_6H_5)(OH)_4 + KCl + 4C_2H_3O_2C_2H_5.$
Phenolglukosid Essigester.

II. $C_6H_7OCl(OC_2H_3O)_4 + C_6H_4OK.CHO + 4C_2H_6OH =$
Acetochlorhydrose Salicylaldehydkalium
$= C_6H_7O(OC_6H_4CHO)(OH)_4 + KCl + 4C_2H_3O_2.C_2H_5.$
Helicin Essigester.

Zum Aufbau von kohlenstoffreicheren Glykosiden haben Fischer und Kees[1]) die Aldehydglukoside mit Acetaldehyd in schwach alkalischer Lösung kondensiert; sie erhielten auf diese Weise aus dem Helicin das o-Cumaraldehydglukosid.

$$C_6H_4\begin{cases}OC_6H_{11}O_5\\CHO\end{cases} + CH_2.CHO = C_6H_4\begin{cases}OC_6H_{11}O_5\\CH=CH.CHO\end{cases} + H_2O$$
Helicin Acetaldehyd o-Cumaraldehydglukosid.

Hugo Schiff[2]) stellte Verbindungen von Aldehyden und Ketonen mit Zucker durch Zusammenbringen der Komponenten in essigsaurer Lösung dar. Die sehr hygroskopischen und schon durch Wasser spaltbaren Körper bedürfen jedoch näherer Untersuchung und haben jedenfalls nichts gemein mit den später zu beschreibenden Verbindungen, welche Emil Fischer[3]) aus Glukose und Ketonen erhielt.

Ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von künstlichen Glykosiden wurde von Emil

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 18 (1885), S. 1955 u. 3481.
[2]) Ann. 224, S. 19.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

Fischer aufgefunden. Nach der von Fischer zuerst beschriebenen Methode leitet man in eine Auflösung von Traubenzucker in Methylalkohol unter Abkühlung gasförmige Salzsäure bis zur Sättigung ein. Das Gemisch verliert sehr bald die Fähigkeit Fehling'sche Lösung zu reduzieren, und man erhält ein schön krystallisierendes Produkt von der Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, welches sich den natürlichen Glykosiden sehr ähnlich verhält und deshalb von Fischer „Methylglukosid" genannt wurde. Dieses Verfahren wurde später von Fischer[1]) bedeutend verbessert, indem er an Stelle von starker, nur sehr verdünnte Salzsäure anwendete und die Reaktion durch längeres Erwärmen unterstützte. Der Traubenzucker wurde in der fünffachen Menge Methylalkohol, welcher nur 0,25 % Salzsäure enthielt, gelöst und 50 Stunden auf 100° erwärmt. Das Ende der Reaktion kann in beiden Fällen leicht beobachtet werden, da alsdann die Reduktionsfähigkeit verschwunden ist. Bei der älteren Methode gelingt es nur sehr schwer die grosse Menge Salzsäure zu entfernen, ein Nachteil, der durch das neuere Verfahren völlig beseitigt wird. Durch die erwähnte Abänderung ist es weiter gelungen, die Fruktose und Sorbose zu methylieren, und auch die Zuckerarten mit den Ketonen zu kondensieren, was mittels starker Salzsäure nicht möglich war.

Wir sind mit Hilfe dieser beiden Methoden zur Zeit im stande fast sämtliche Zuckerarten mit den verschiedenen Alkoholen, Mercaptanen, Ketonen und mehrwertigen Phenolen zu verbinden, während die Derivate der einwertigen Phenole nach dem von Michael angegebenen Verfahren erhalten werden können. Es ist jedoch bisher nicht gelungen, mit Hilfe von Salzsäure Verbindungen der Zuckerarten mit den einfachen Aldehyden zu gewinnen, da letztere unter den genannten Bedingungen sehr leicht Polymerisations- und Kondensationsprodukte liefern. Wo die Re-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2928.

aktion wegen der geringen Löslichkeit des Zuckers in dem betreffenden Alkohol versagt, kann man an Stelle des Zuckers das Pentacetylderivat anwenden, da unter dem Einflusse der freien Salzsäure unter gleichzeitiger Abspaltung der Acetylgruppen die gleichen Verbindungen wie bei dem Zucker entstehen. Auch die Acetochlorhydrose kann benutzt werden.

Bei den genannten Reaktionen tritt in den meisten Fällen ein Molekül des Zuckers mit einem Molekül des Alkohols zusammen unter Abscheidung eines Moleküls Wasser.

$$C_6H_{12}O_6 + CH_3OH = C_6H_{11}O_5OCH_3 + H_2O$$

Glukose Methylalkohol Methylglukosid.

Unter Umständen können jedoch zwei Moleküle des Alkohols mit einem Molekül des Zuckers in Verbindung treten, wobei aber ebenfalls nur ein Molekül Wasser austritt. Da Fischer diese Verbindungen nicht als wahre Glykoside betrachtet, nennt er dieselben analog den Verbindungen der einfachen Aldehyde mit Alkoholen „Acetale“

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5OH = C_6H_{12}O_5\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Glukose Aethylalkohol Glukoseäthylacetal.

Die Verbindungen des Traubenzuckers mit einem und mit zwei Molekülen Aethylalkohol entstehen nebeneinander, und es hängt nur von den Bedingungen, unter welchen die Reaktion stattfindet, ab, welches der beiden Produkte in vorwiegender Menge erhalten wird. Es sei hier auch schon kurz erörtert, dass von den einfachen Alkoholglykosiden zwei Stereoisomere möglich sind und dass dieselben thatsächlich bei der genannten Reaktion entstehen. Durch Erhitzen mit schwach salzsäurehaltigem Alkohol wird das Diäthylderivat der Glukose teilweise in die beiden isomeren Monoäthylderivate übergeführt, man erhält also die drei

Produkte nebeneinander. Anscheinend resultieren hier die drei Verbindungen als Faktoren eines Gleichgewichtszustandes.

Bei den Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen liegen die Verhältnisse anders, als bei den Alkoholen, denn unter sonst gleichen Bedingungen scheinen hier nur die disubstituierten Produkte gebildet zu werden.

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_2H_5SH = C_6H_{12}O_5\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2O$$

Glukose Aethylmercaptan Glukoseäthylmercaptal.

E. Fischer nennt diese Verbindungen deshalb Mercaptale.

Auffallenderweise scheint das Entstehen eines Mono- oder Diketonderivats abhängig zu sein von der Art des Zuckers. So erhält man beim Behandeln von Rhamnose und Aceton mit wenig Salzsäure ein Acetonrhamnosid, unter Austritt von einem Molekül Wasser

$$C_6H_{12}O_5 + C_3H_6O = C_6H_{10}O_5C_3H_6 + H_2O,$$

Rhamnose Aceton Acetonrhamnosid,

während unter den gleichen Bedingungen bei Anwendung von Glukose, Fruktose oder Arabinose die Acetonderivate gebildet werden und dabei zwei Moleküle Wasser austreten.

$$C_5H_{10}O_5 + 2C_3H_6O = C_5H_6O_5(C_3H_6)_2 + 2H_2O$$

Arabinose Aceton Arabinosediaceton.

Die letztgenannten Verbindungen werden von E. Fischer durch einfache Zusammensetzung der Namen der Komponenten bezeichnet.

II. Allgemeine Eigenschaften der künstlichen Glykoside.

Die künstlichen Glykoside sind teilweise schön krystallisierte, teilweise amorphe oder sirupartige Körper, welche

in den meisten Eigenschaften den natürlichen Glykosiden sehr ähnlich sind.

In Wasser sind sie fast ohne Ausnahme leicht löslich, schwer in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässerigen Lösungen reagieren neutral, nur die Verbindungen mit den Oxysäuren haben saueren Charakter, weil darin eine freie Carboxylgruppe vorhanden ist. Durch siedende Alkalilösungen werden die Glykoside nicht verändert, die Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert und ebenso ist Phenylhydrazin, sogar beim Erhitzen auf 100°, ohne Einwirkung. Mit Acetyl- und Benzoylchlorid liefern sie acetylierte resp. benzoylierte Verbindungen.

Durch heisse, verdünnte Säuren werden die Glykoside mehr oder weniger leicht in die Komponenten gespalten.

Einige Enzyme wirken auch hydrolysierend auf verschiedene Glykoside, jedoch ist diese Wirkung von der Struktur des Glykosidmoleküls abhängig, während auch die Enzyme selbst in ihrem Verhalten gegen Glykoside sehr verschieden sind.

Die Glykoside sind meist farblos, der Geschmack ist aber bei den verschiedenen Verbindungen sehr abweichend. Während beispielsweise die Methylalkoholderivate der Glukose und Arabinose süss sind, schmecken die Verbindungen mit Benzylalkohol sowie das Aethylrhamnosid intensiv bitter.

III. Konstitution der künstlichen Glykoside.

Die künstlichen Glykoside zeigen, wie schon hervorgehoben ist, in ihrem Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit den im Pflanzenreich vorkommenden Glykosiden. Für die Kenntnis der Konstitution der letzteren scheint es daher von bedeutendem Interesse, zu ermitteln, in welcher Weise die Verbindungen der Zuckerarten mit den Alkoholen konstituiert sind.

Ein entscheidendes Moment bei diesen Betrachtungen ist die Thatsache, dass der Zucker bei seiner Kondensation seine Aldehydnatur völlig einbüsst. Dies geht hervor aus dem Verhalten der Glykoside gegen Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin. Hierdurch wurde Emil Fischer veranlasst eine acetalartige Bindung des Alkohols mit der Aldehydgruppe des Zuckermoleküls anzunehmen. Da aber bei der eigentlichen Glykosidbildung nur ein Molekül Alkohol in die Verbindung eintritt, so muss sich natürlich auch eine Carbinolgruppe des Zuckers an der Reaktion beteiligen.

Da nun die Atomgruppe CO.CHOH einige charakteristische Reaktionen, sowie besonders die Osazonbildung der Aldosen und Ketosen bedingt, würde man geneigt sein anzunehmen, dass das darin enthaltene Hydroxyl auch bei der Glykosidbildung mitwirke.

Um dieses zu entscheiden, hat E. Fischer versucht zwei Ketone, welche nur jene Alkoholgruppe enthalten, zu alkylieren. Er wählte hierzu die Körper:

$C_6H_5 - CHOH - CO . C_6H_5$ und $C_6H_5 - CO - CH_2OH$

Benzoin — Benzoylcarbinol.

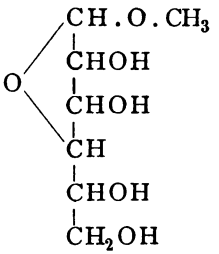
Die dabei gewonnenen Verbindungen, das bis-Methylbenzoylcarbinol[1]) und das Methylbenzoin[2]) zeigten jedoch ganz andere Eigenschaften, als die Glykoside, man kann deshalb annehmen, dass die Atomgruppe CO.CHOH für die Glykosidbildung nicht genügt.

Wahrscheinlich wird nun diejenige Carbinolgruppe bei der Reaktion mitwirken, welche zur Aldehyd- resp. Ketongruppe sich in der p-Stellung befindet. Die hiernach für das Methylglukosid aufgestellte Struktur-Formel stimmt im wesentlichen mit der Tollens'schen Glukoseformel überein.

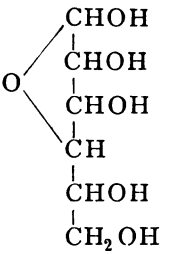
---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28, S. 1161.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26, S. 2413.

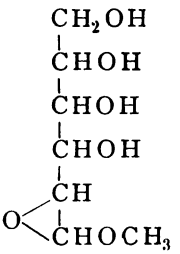


Methylglukosid

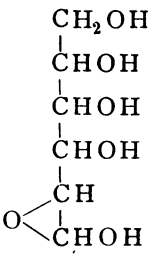


Glukose (nach Tollens).

Dadurch gelangte L. Marchlewski[1]) anfangs unter Annahme der Tollens'schen Strukturformel für Glukose gleichzeitig mit E. Fischer zu derselben Strukturformel für die Glukoside. Später hat jedoch Marchlewski[2]) seine Ansicht geändert und die Formel für die Glukoside mit einer von Skraup[3]) gegebenen Strukturformel für die Glukose in Einklang gebracht.



Methylglukosid



Glukose (nach Skraup).

Diese Formel wird von Marchlewski hauptsächlich deshalb befürwortet, weil die Glukoside nicht mehr mit Phenylhydrazin reagieren.

Zum besseren Verständnis dieser Gründe will ich den Vorgang bei der Osazonbildung kurz angeben: Beim Zusammenbringen einer Aldose oder Ketose tritt zuerst ein

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 22 (1889), 669c.

[2]) Journ. of the Chem. Societ. 63 (1893), S. 1137.

[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1622.

Molekül des Zuckers mit einem Molekül Phenylhydrazin zusammen

$$\underset{\text{Glukose}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOH.CHO} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{H_2N.NH.C_6H_5} =$$

$$= \underset{\text{Glukosephenylhydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOH.CH:N.NH.C_6H_5} + H_2O$$

durch Oxydation der Carbinolgruppe, welche der ursprünglichen Aldehyd- bez. Ketongruppe benachbart ist, wird eine neue Carbonylgruppe gebildet, die gleich wieder mit Phenylhydrazin reagiert, wodurch ein Osazon entsteht.

$$\underset{\text{Glukosephenylhydrazon}}{CH_2OH(CHOH)_3CHOH.CH:N.NH.C_6H_5} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{H_2N-NH.C_6H_5} + O =$$

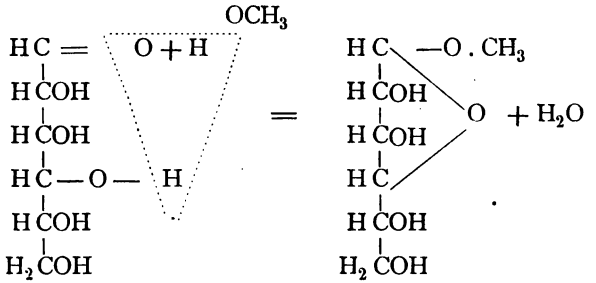
$$= CH_2OH(CHOH)_3-\underset{\underset{C_6H_5.NH.N}{\|}}{C}-\underset{\underset{N.NH.C_6C_5}{\|}}{CH} + 2\,H_2O$$

Glukose-Osazon.

Da also die Anlagerung der Phenylhydrazinreste am ersten und zweiten Kohlenstoffatom der normalen Kette der Aldosen und Ketosen stattfindet, sollten die Glykoside bei Annahme der E. Fischer'schen Strukturformel im stande sein wenigstens einen Phenylhydrazinrest aufzunehmen. Da dies nicht der Fall ist, kommt Marchlewski zu der Annahme, dass das α-Kohlenstoffatom bei den Glykosiden anders beschaffen sein muss, als bei dem Glukosephenylhydrazon und daher kein Hydroxyl mehr enthalten kann. Da jedoch die Bindung des zweiten Phenylhydrazinrestes, wie wir gesehen haben, keine einfache Anlagerung ist, sondern ein Oxydationsvorgang, welcher durch die Anwesenheit einer Hydrazon- oder Aldehydgruppe bedingt wird, kann das Verhalten des Phenylhydrazins gegen die Glykoside nicht als entscheidendes Moment für die Marchlewski'sche Formel angenommen werden.

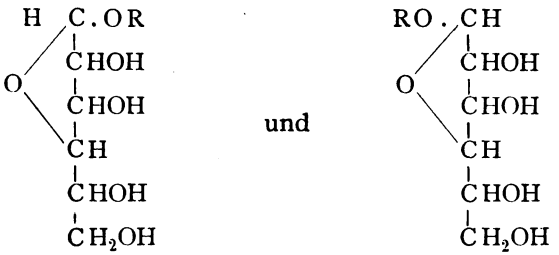
Nach dem oben angegebenen Verhalten des Benzylcarbinols und des Benzoins scheint daher die E. Fischer-

sche Konstitutionsformel für die Glykoside mehr im Einklang mit der Wirklichkeit zu sein, als die Marchlewski'sche. Der Vorgang bei der Glykosidbildung würde also wie folgt zu deuten sein:



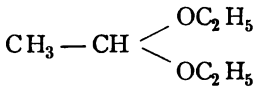
Glukose + Methylalkohol = Methylglukosid.

Wie leicht zu ersehen ist, wird durch den Eintritt der Alkylgruppe in das Molekül der Glukose ein neues asymetrisches Kohlenstoffatom gebildet, wodurch das Bestehen von zwei stereoisomeren Verbindungen bedingt ist. Thatsächlich sind auch die beiden Isomeren dargestellt und als α- und β-Glukosid bezeichnet worden. Die beiden Isomeren können in folgender Weise formuliert werden:

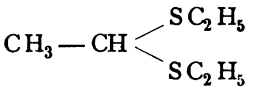


Anders, als bis jetzt besprochen ist, gestaltet sich der Vorgang bei den Verbindungen, wo unter Austritt von einem Molekül Wasser zwei Alkylreste mit einem Molekül Zucker zusammentreten, wie dies besonders bei den Mercaptanverbindungen der Fall ist. Die hierbei stattfindende Reaktion kann mit der Bildung von Acetalen und Mercaptalen aus den einfachen Aldehyden mit den Alkoholen

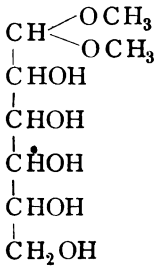
oder Mercaptanen verglichen werden, woraus sich die Strukturformel ableiten lässt:



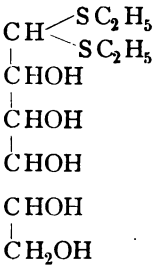
Aethylacetal



Aethylmercaptal



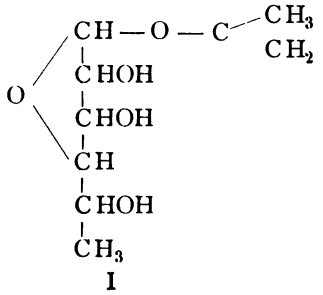
Glukosemethylacetal



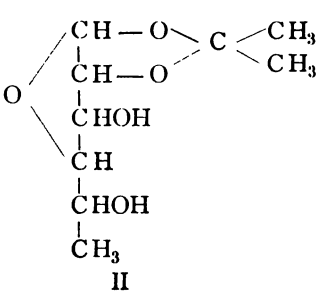
Glukoseäthylmercaptal.

Durch Abspaltung von Methylalkohol entsteht aus dem Glukosemethylacetal das Methylglukosid. Die Bildung des Acetals soll nach Fischer immer der Bildung des Glukosids vorhergehen.

Ueber die Konstitution der Verbindungen der Zuckerarten mit den Ketonen ist zur Zeit nichts sicheres bekannt. Vorläufig hat E. Fischer für die Verbindungen mit einem Molekül des Ketons folgende zwei Formeln vorgeschlagen



I



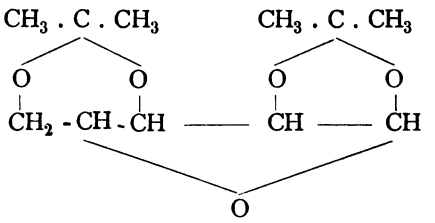
II

Acetonrhamnosid.

Formel I entspricht der Annahme, dass das Keton in derselben wie ein ungesättigter, sekundärer Alkohol fungiert, da aber das Acetonrhamnosid nicht den Charakter einer

ungesättigten Verbindung besitzt, ist vielleicht Formel II vorzuziehen.

Die Verbindungen der Glukose, Arabinose und Fruktose, welche zwei Moleküle Aceton enthalten, würden dann analog wie die Acetale der mehrwertigen Alkohole konstituiert sein:

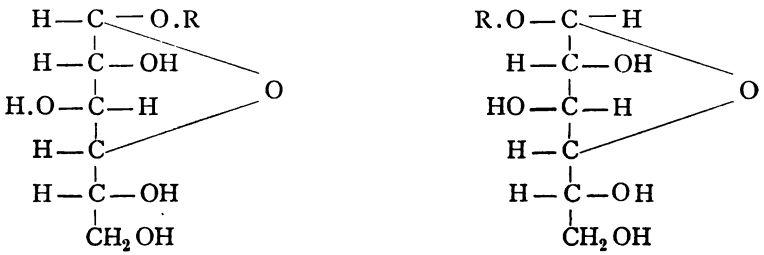


Arabinosediaceton.

Von entscheidender Bedeutung für die Kenntnis der Konstitution der Glykoside, besonders wo es sich um die Unterscheidung von stereoisomeren Körpern handelt, ist in letzter Zeit von E. Fischer und seinen Schülern das Verhalten der Glykoside gegen die Enzyme erkannt worden. Die Resultate, welche bei den Versuchen über die Wirkung der Hefe auf die verschiedenen isomeren Hexosen erhalten wurden, haben zu der Hypothese geführt, dass eine bestimmte Verwandtschaft zwischen der Konfiguration der aktiven chemischen Agentien der Hefezellen und den von diesen vergährbaren Zuckerarten besteht. Wenn wirklich eine derartige Verwandtschaft besteht, ist anzunehmen, dass auch die Wirkung der sogenannten Enzyme, das sind die vom Organismus abtrennbaren Fermente, von der Konfiguration der Verbindungen, auf welche sie wirken, abhängig ist. Diese Annahme wurde in unzweideutiger Weise durch das Verhalten der künstlichen Glykoside gegen einige Enzyme, besonders Hefenauszug[1]) und Emulsin

[1]) Das Enzym, mit welchem die Spaltungsversuche angestellt sind, wurde in Form eines Hefenauszugs angewendet, welcher erhalten wurde indem man

bestätigt. Von den Verbindungen des Traubenzuckers mit den Alkoholen bestehen, wie schon erörtert, zwei isomere:



α- und β-
Glukosid.

Von diesen wird nun die als α-Glukosid beschriebene Verbindung leicht in ihre Komponenten gespalten, während die β-Verbindung völlig unverändert bleibt.

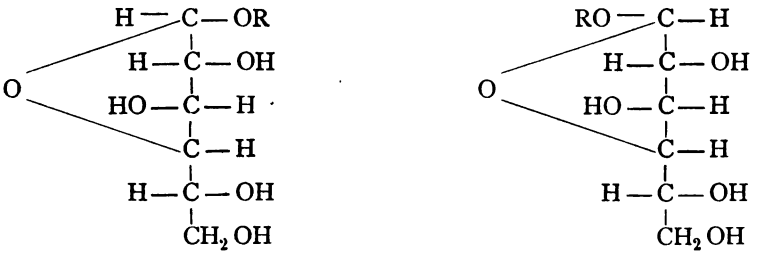
Weiter ist jedoch auch die Konfiguration des in dem Glykosid enthaltenen Zuckers von Einfluss, denn bei den Derivaten der Galaktose wird weder die α- noch die β-Verbindung durch Invertin beeinflusst.

Minder wählerisch erscheint in dieser Hinsicht das Emulsin, denn während das Spaltungsvermögen des Hefenauszugs sich auf die Verbindungen der *d*-Glukose be-

---

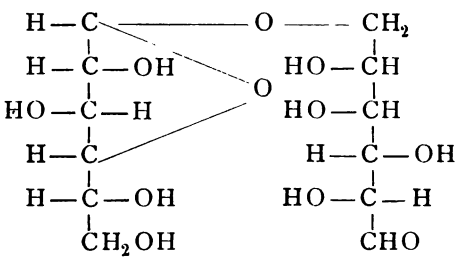
getrocknete und fein zerriebene Hefe mit der 20fachen Menge Wasser 20 Stunden bei 30—35° digerierte und die Flüssigkeit filtrierte. Eine derartige Lösung enthält anscheinend zwei Enzyme, das Invertin und die Hefen-Glukase. Aus einer derartigen Lösung wird durch Alkohol das Invertin niedergeschlagen; wird dieser Niederschlag wieder in Wasser gelöst und abermals mit Alkohol gefällt, so erhält man das reine Invertin, wie es im Handel vorkommt. Dieses Produkt übt jedoch gar keine Wirkung auf Maltose und α-Methylglukosid aus, während es dagegen den Rohrzucker spaltet. Die spaltende Wirkung auf Maltose und α-Methylglukosid muss also auf ein zweites in der Bierhefe vorkommendes Enzym, die Hefenglukase, zurückgeführt werden. Im folgenden werde ich hiermit in Übereinstimmung den Namen Hefenauszug anstatt Invertin gebrauchen und den Namen Invertin da anwenden, wo von einem käuflichen Produkt, welches also durch wiederholtes Fällen mit Alkohol gewonnen wurde, die Rede ist.

schränkt, dehnt sich dasselbe für das Emulsin auf die Verbindungen der Galaktose aus. Es zeigt sich hierbei aber ein charakteristischer Unterschied, denn das Emulsin ist nur im stande die Derivate der β-Reihe zu hydrolisieren und lässt die zu der α-Reihe gehörigen Körper unverändert.



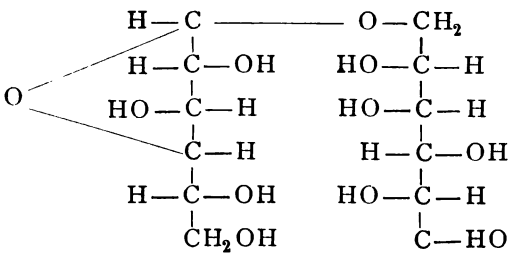
α- und β-
Galaktosid.

Ganz im Einklange mit diesen Beobachtungen steht das Verhalten des Hefenauszugs und Emulsins gegen Maltose und Milchzucker. Bekanntlich können diese Disaccharide als glykosidartige Verbindungen aufgefasst werden; demnach wäre das erste als das Glukosid, das zweite als das Galaktosid des Traubenzuckers zu betrachten.



Glukoserest Glukoserest

Maltose.



Milchzucker.

Die Maltose wird von dem Hefenauszug leicht gespalten und ist somit das α-Glukoseglukosid, während Milchzucker, welcher nur durch Emulsin in seine Komponenten zerlegt wird, als das β-Glukosegalaktosid zu deuten ist. Diese beiden Verbindungen verhalten sich also zu einander wie α-Methylglukosid und β-Methylgalaktosid.

Bemerkenswert ist hier noch die Wirkung des Hefenauszugs auf Amygdalin. Aus diesem natürlichen Glykosid spaltet jenes Enzym mit Leichtigkeit die Hälfte des Traubenzuckers ab, ohne jedoch Blausäure und Bittermandelöl zu bilden. Der Vorgang ist also ganz verschieden von dem bei Emulsin stattfindenden. Man kommt nach allem zu der Annahme, dass die zwei Zuckermoleküle des Amygdalins darin als Maltose vorkommen, somit durch das Invertin nur das Maltosemolekül gespalten wird und dabei ein Glukoserest mit dem Benzaldehydcyanhydrin, analog wie bei den Verbindungen der β-Reihe, glykosidartig verbunden bleibt. Das zweite Zuckermolekül wird durch Emulsin leicht abgespalten.

Die aromatischen Glykoside, wie Phenolglukosid, und die natürlichen Glykoside Salicin, Coniferin und Phloridzin, werden von Invertin nicht beeinflusst. Da hier mit Bestimmtheit die α-Glukosenatur des darin enthaltenen Zuckers festgestellt ist, muss dieses Verhalten darauf zurückgeführt werden, dass diese Glykoside der β-Reihe angehören. Diese

Annahme wird durch die spaltende Wirkung des Emulsins bestätigt.

Die Glykoside der Glukoheptose, Rhamnose, Arabinose und Xylose werden weder von Emulsin noch von Invertin gespalten. Die Wirkung von einigen anderen Enzymen auf die Glykoside wird bei den betreffenden Verbindungen im speziellen Teil erörtert werden. Wahrscheinlich wird es in der Zukunft gelingen durch Isolierung und Prüfung von mehreren Enzymen ebenso viele Reagenzien aufzufinden, welche uns gestatten werden, mit grosser Sicherheit die Konfiguration der Atome in den Molekülen der Gykoside und der Polysaccharide festzustellen. Die schönen auf diesem interessanten Gebiete schon erhaltenen Resultate brachten Emil Fischer zu der bildlichen Aussprache, dass Enzym und Glykosid wie Schloss und Schlüssel zu einander passen müssen, um eine chemische Wirkung aufeinander ausüben zu können.

Spezieller Teil.

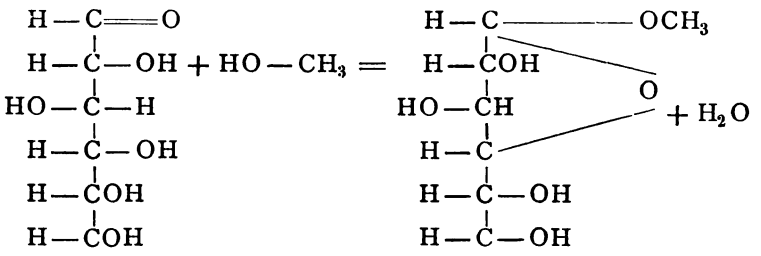
I. Verbindungen der Zuckerarten mit Methylalkohol.

α-Methylglukosid,
$C_6H_{11}O_6CH_3$.

Diese Verbindung wurde zuerst von E. Fischer[1]) dargestellt, indem er unter guter Abkühlung Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von Traubenzucker leitete. Viel bequemer erwies sich jedoch später[2]) die Anwendung

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.
[2]) Ebenda 28 (1895), S. 1145.

von verdünnter Salzsäure. Zu diesem Zwecke löst man Glukose in Methylalkohol, welcher 0,25 % Salzsäure enthält, und erwärmt das Gemisch 50 Stunden auf 100°. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Glukose + Methylalkohol = Methylglukosid.

Das α-Methylglukosid entsteht auch, wenn man anstatt Glukose Acetochlorhydrose oder Pentacetylglukose anwendet. Bei der Glukosidbildung werden alsdann unter dem Einfluss der freien Salzsäure gleichzeitig die Acetylgruppen abgespalten. Weiter wird das α-Methylglukosid gebildet, wenn man die entsprechenden β-Verbindungen oder das Glukosedimethylacetal (s. unten) mit verdünnter alkoholischer Salzsäure erhitzt,[1]) sowie auch bei längerem Erhitzen von Aethylglukosid mit salzsäurehaltigem Methylalkohol.[1]) Die drei letzten Reaktionen verlaufen immer nur teilweise, da die Vorgänge auch umkehrbar sind; es entsteht also immer ein Gemisch von mehreren Verbindungen.

An Stelle des Traubenzuckers kann man auch Stärke anwenden; kocht man dieselbe mit der 10fachen Menge Methylalkohol, welcher 1 % Salzsäure enthält, so wird nach 15stündigem Kochen eine grosse Ausbeute an α-Methylglukosid erhalten.

Aus der wässerigen Lösung wird das α-Methylglukosid in prachtvollen, scharf ausgebildeten und mehrere Centimeter langen Krystallen erhalten, welche bei 165—166° schmelzen

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

und süss schmecken. Der Körper ist leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol, fast unlöslich in Aether. Fehling'sche Lösung wird erst beim längeren Kochen schwach reduziert, Phenylhydrazin ist ohne Einwirkung; auch durch kochendes Alkali wird der Körper nicht verändert. Die spezifische Drehung ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 158{,}2^0.$$

Durch verdünnte Mineralsäuren in der Hitze, sowie durch Invertin wird das Glukosid leicht in Glukose und Methylalkohol gespalten.

$$C_6H_{11}O_6CH_3 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + CH_3OH,$$

dagegen lassen Emulsin und Myrosin die Verbindung unverändert.

β-Methylglukosid,

$$C_6H_{11}O_6CH_3 + {}^1/_2H_2O.$$

Diese Verbindung, deren Dasein schon durch E. Fischer[1]) auf Grund der Konstitutionsformel vermutet wurde, ist zuerst von Alberda van Ekenstein[2]) in reinem Zustande isoliert worden. Sie entsteht in gleicher Weise wie die α-Verbindung; beide Produkte treten immer gleichzeitig auf. Die Ausbeute an β-Methylglukosid ist jedoch geringer, als die des α-Glukosids.

β-Methylglukosid krystallisiert in Oktaedern, welche ${}^1/_2$ Molekül Krystallwasser enthalten, und deren Schmelzpunkt bei 104° gefunden wurde. Durch verdünnte Mineralsäuren wird dieses Glukosid leichter hydrolysiert, als die α-Verbindung. Emulsin, welches die α-Verbindung unverändert[3]) lässt, zerlegt die β-Verbindung sehr leicht, letztere

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.
[2]) Recueil des Trav. Chim. 13 (1894), S. 183.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2985.

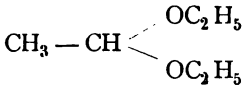
wird jedoch von Invertin, Myrosin, Kefir-Laktase und Laktase der sog. Milchzuckerhefe[1]) nicht beeinflusst. Die spezifische Drehung ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = +32{,}25^0.$$

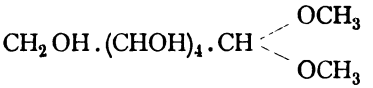
Das β-Methylglukosid ist mit dem α-Methylglukosid stereoisomer, die Strukturformel ergiebt sich aus dem im allgemeinen Teil Gesagten.

Glukosedimethylacetal.

Eine Verbindung, welche gleichzeitig mit dem α-Methylglukosid und dem β-Methylglukosid gebildet wird. E. Fischer[2]) nimmt an, dass die Entstehung dieses Körpers der α- und β-Verbindung vorhergeht, dass also durch Abspaltung von Methylalkohol die Entstehung der letzteren beiden Verbindungen veranlasst wird. Obwohl die Verbindung bisher noch nicht krystallinisch erhalten und daher nicht analysiert werden konnte, so hält E. Fischer dieselbe doch für einen, dem einfacheren Acetale analogen Körper.



Acetal



Glukosedimethylacetal.

Ehe diese Verbindung aufgefunden wurde, war die Existenz derselben längst von E. Fischer[3]) vorhergesagt worden.

Glukosedimethylacetal entsteht bei längerem Erwärmen der schwach salzsauren methylalkoholischen Lösung von Glukose nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 3479.
[2]) Ebenda 28 (1895), S. 1145.
[3]) Ebenda 27 (1894), S. 673.

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + 2\,CH_3OH =$$
$$= CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + H_2O.$$

Wo also bei der Bildung des α- und β-Methylglukosids ein Molekül Glukose und ein Molekül Methylalkohol unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammentreten, beteiligen sich an der Kondensation zu Glukosedimethylacetal zwei Moleküle Methylalkohol. Es wird hierbei jedoch auch nur 1 Molekül Wasser abgeschieden. Das Glukosedimethylacetal wurde in Form eines farblosen, süssen Syrups erhalten, welcher in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aceton und Essigester ziemlich schwer löslich ist. Der Körper ist ohne Einwirkung auf Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin. Durch Emulsin, Hefenauszug und Diastase wird er nicht verändert, dagegen durch wässerige Mineralsäuren ausserordentlich leicht hydrolysiert

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} + H_2O =$$
$$= CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + 2\,CH_3OH.$$

Beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Salzsäure geht die Verbindung teilweise in die beiden isomeren Methylglukoside über. Diese Reaktion verläuft jedoch nur teilweise, da auch umgekehrt das Methylglukosid unter diesen Umständen in Glukosedimethylacetal übergeht.

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}\diagup OCH_3\\ \diagdown OCH_3\end{matrix} =$$
$$= CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.(CHOH)_2.CHO}_{O}CH_3 + CH_3OH.$$

Es entsteht hierbei immer ein Gemisch der drei Körper, wobei jedoch, wie gesagt, das α-Methylglukosid an Menge überwiegt.

α-Methyl-l-Glukosid.

$CH_2OH . CHOH . CH . (CHOH)_2 . CH\,OCH_3$ (O)

Diese Verbindung[1]) wird in gleicher Weise erhalten, wie die analoge Traubenzucker-Verbindung und ist leicht in rein krystallisierter Form zu isolieren. α-Methyl-l-Glukosid zeigt denselben Schmelzpunkt, die gleiche Löslichkeit und dieselbe äussere Form der Krystalle wie das α-Methyl-*d*-Glukosid. Bei der Bestimmung der specifischen Drehung wurde $[\alpha]_D = -156{,}9^0$ gefunden gegen $[\alpha]_D = +157{,}6^0$ bei der α-Verbindung. Weil die Bestimmung nur mit wenig Material in verdünnter Lösung vorgenommen werden konnte, scheint dieser Unterschied auf einen Beobachtungsfehler zurückzuführen zu sein. Der Körper wird durch verdünnte Säuren leicht in seine Komponenten gespalten, Hefenauszug und Emulsin sind jedoch ohne Einwirkung.

β-Methyl-l-Glukosid

entsteht gleichzeitig mit der α-Verbindung,[1]) konnte jedoch bisher nicht völlig rein dargestellt werden. Gegen Invertin und Emulsin verhält es sich wie die α-Verbindung.

α-Methyl-i-Glukosid

scheint zu entstehen, wenn man gleiche Quantitäten *d*- und *l*-Glukosid zusammen in heissem Alkohol löst.[1]) Beim Erkalten scheiden sich feine Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 163—166° aus; ob hier jedoch eine wahre racemische Verbindung vorliegt, konnte bisher nicht entschieden werden.

Methylmannosid,

$CH_2OH . CHOH . CH\,(CHOH)_2 . CH\,OCH_3$ (O)

entsteht in gleicher Weise wie die entsprechende Glukose-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

verbindung[1]) und wurde von Alberda van Ekenstein in krystallisiertem Zustande isoliert. In ihrem chemischen Verhalten gleicht die Verbindung in jeder Hinsicht dem α-Methylglukosid. Durch Hefenauszug und Emulsin[2]) wird sie nicht hydrolysiert, beim Kochen mit verdünnten Säuren jedoch in ihre Komponenten zerlegt.

α-Methylgalaktosid,

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH \cdot (CHOH)_2 \cdot CH\,OCH_3 + H_2O$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Das α-Methylgalaktosid entsteht sowohl in starker wie in verdünnter[3]) alkoholischer Salzsäurelösung. Es krystallisiert in feinen Nadeln oder grösseren, schief abgeschnittenen Säulen, welche ihr Krystallwasser schon bei längerem Stehen im Vakuum über Phosphorsäureanhydrid bei 80—90° abgeben. Es schmeckt süss; der Schmelzpunkt des wasserfreien Präparates liegt bei 111—112°. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol, nicht in Aether; durch Fehling'sche Lösung wird es erst nach längerem Kochen ein wenig reduziert. Die spezifische Drehung ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = +179{,}3^0$$

ohne Birotation. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es leicht hydrolysiert, nicht aber durch Hefenauszug, Emulsin und Kefir-Laktose.[2])

β-Methylgalaktosid.

Diese Verbindung entsteht gleichzeitig mit dem α-Galaktosid und wurde zu gleicher Zeit von Alberda van Ekenstein und Beensch[3]) beobachtet. Die Ausbeute ist geringer, als bei der α-Verbindung. Das krystallisierte β-Galaktosid schmilzt bei 173—175° und ist in

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2928.
[2]) Ebenda 27 (1894), S. 3479.
[3]) Ebenda 28 (1895), S. 1145.

Wasser sehr leicht, in heissem absoluten Alkohol ziemlich schwer löslich.

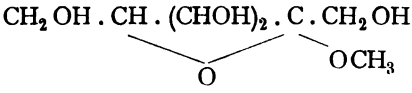
Die optische Drehung ist sehr gering; in kalt gesättigter Boraxlösung wurde

$$[\alpha]_D^{20^0} = +2{,}6^0$$

gefunden. Durch Emulsin wird das Methylgalaktosid im Gegensatz zu der entsprechenden α-Verbindung hydrolysiert und ebenso durch verdünnte Säuren leicht gespalten. Invertin ist jedoch ohne Einwirkung.

Bei der Darstellung der Methylgalaktoside erhielt E. Fischer[1]) noch ein drittes Produkt, das sich durch seine geringe Löslichkeit in absolutem Alkohol auszeichnete. Es wurde als amorphes, weisses Pulver gewonnen, welches sich leicht in Wasser und heissem Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton löste. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert; durch verdünnte Salzsäure wird das Präparat in der Wärme leicht gespalten.

Methylsorbosid,



Methylsorbosid wurde von E. Fischer[1]) dargestellt, indem er feingepulverte Sorbose mit der zehnfachen Menge reinen trockenen Methylalkohols, welcher 1 % Salzsäure enthielt, einige Minuten bis zur völligen Lösung auf dem Wasserbade erwärmte und dann noch 15 Stunden bei Zimmertemperatur stehen liess. Aus heissem Aceton scheidet es sich in wasserklaren, dicken Tafeln aus, deren Schmelzpunkt bei 120 — 122° (unkorr.) liegend gefunden wurde.

Methylsorbosid löst sich sehr leicht in Wasser und

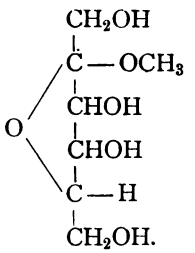
[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

heissem Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Aceton und Essigester. Es ist linksdrehend

$$[\alpha]_D^{20^0} = -88{,}9^0,$$

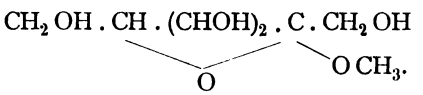
von heissen verdünnten Säuren wird es in seine Komponenten gespalten, Hefenauszug und Emulsin[1]) sind ohne Einwirkung.

In analoger Weise wie die entsprechenden Verbindungen der Aldosen lässt sich die Strukturformel für Methylsorbosid wie für Methylfruktosid wie folgt angeben:



Eine stereoisomere Verbindung, welche wahrscheinlich in der syrupösen Mutterlauge anwesend ist, konnte nicht isoliert werden.

Methylfruktosid,



In ähnlicher Weise wie das Methylsorbosid entsteht auch die analoge Fruktoseverbindung,[2]) sie wurde jedoch nicht in krystallisiertem Zustande erhalten. Sie bildet eine amorphe, hygroskopische Masse von süssem Geschmack, sehr leicht in Alkohol, auch noch in Aceton, aber sehr schwer in heissem Essigester löslich.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 3479.

[2]) Ebenda 28 (1895), S. 1145.

Obwohl der Körper in völlig gleicher Weise wie die entsprechende Sorboseverbindung gewonnen wird, also als analog konstituiert angenommen werden könnte, wird er im Gegensatz zu der letzteren durch Hefenauszug[1]) in reichlicher Menge gespalten. Durch Invertin wird er nicht verändert, beim Kochen mit verdünnten Säuren wird er in Methylalkohol und Fruktose zurückgewandelt.

Methylrhamnosid,

$$CH_3 . CHOH . CH . (CHOH)_2 . CH . OCH_3$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Bei längerem Erhitzen der methylalkoholischen Lösung, welche 0,25 % Salzsäure enthält, entsteht das Methylrhamnosid sehr glatt und kann aus der Lösung in grossen, farblosen, flächenreichen Krystallen erhalten werden.[2])

Es schmeckt bitter, schmilzt bei 108—109° und destilliert, in kleiner Menge erhitzt, ohne Zersetzung. In Wasser und Alkohol löst es sich sehr leicht, wenig aber in Äther. Als spezifische Drehung wurde

$$[\alpha]_D^{20^0} = -62{,}2 \text{ bis } -62{,}5^0$$

gefunden.

Durch verdünnte Säuren wird es leicht hydrolisiert, jedoch nicht durch Hefenauszug.[3])

Methylarabinosid,

$$CH_2 OH . CH . (CHOH)_2 . CH . O CH_3$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$O$$

Das Methylarabinosid[4]) entsteht in gleicher Weise wie die entsprechende Glukoseverbindung; von den beiden

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 3497.
[2]) Ebenda 28 (1895), S. 1145.
[3]) Ebenda 27 (1894), S. 2985.
[4]) Ebenda 26 (1893), S. 2400.

wahrscheinlichen Stereoisomeren wurde bisher nur das eine in krystallisiertem Zustande erhalten.[1])

Es bildet farblose, süss schmeckende Nadeln oder Blättchen, die bei 165° erweichen und bei 169°—176° schmelzen. In kleiner Menge rasch erhitzt verdampft es unzersetzt. Methylarabinosid löst sich leicht in Wasser, wenig in kaltem Alkohol und fast gar nicht in Aether; durch kochende Alkalien sowie durch Fehling'sche Lösung wird es nicht verändert. Phenylhydrazin ist ohne Einwirkung.

Durch verdünnte Säuren wird es in seine Komponenten zerlegt; Invertin und Emulsin verändern es nicht.

α-Methylxylosid.

Die Xylose liefert bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure in methylalkoholischer Lösung zwei isomere Xyloside, welche beide in reinem Zustande isoliert wurden.

Das α-Methylxylosid[1]) bildet fahnenartige Krystallaggregate oder lange Nadeln, welche süss schmecken und bei 90—92° schmelzen. Es löst sich in Essigester, Alkohol und Aceton viel leichter, als die β-Verbindung, von der es sich auch durch starke Differenz im Drehungsvermögen unterscheidet.

$$[\alpha]_D^{20^0} = +153{,}2^0.$$

Verdünnte Mineralsäuren spalten es glatt in Methylalkohol und Xylose. Hefenauszug und Emulsin sind ohne Einwirkung.

β-Methylxylosid,

$$CH_2OH.CH.(CHOH)_2.CH.OCH_3.$$
$$\diagdown\ O\ \diagup$$

Bei der Darstellung des α-Methylxylosids entsteht gleichzeitig auch die β-Verbindung. Dieselbe krystallisiert aus

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

heissem Alkohol in charakteristischen, meist dreieckigen Krystallen, welche sich leicht in Wasser, schwer in heissem Aceton und Essigester lösen. β-Methylxylosid besitzt einen süssen Geschmack und schmilzt bei $156^0 - 157^0$.

$$[\alpha]_D^{20^0} = -65{,}8^0.$$

Durch Säuren wird es leicht, nicht aber durch Hefenauszug und Emulsin gespalten.

Methylglukoheptosid,

$$CH_2OH.(CHOH)_2.\underbrace{CH.(CHOH)_2.CH}_{O}.OCH_3.$$

Bei der Darstellung[1]) dieses Glykosids ist es nötig die Menge des Alkohols und der Salzsäure grösser zu nehmen, als bei den entsprechenden Verbindungen der anderen Zuckerarten, weil die Glukoheptose sehr schwer löslich ist.

Es bildet büschelförmig vereinigte, kleine Prismen von süssem Geschmack und von dem Schmelzpunkt $168 - 170^0$, welche sich leicht in Wasser, schwer in heissem absoluten Alkohol und heissem Aceton, fast gar nicht in Aether lösen. Als spezifische Drehung wurde

$$[\alpha]_D^{20^0} = -74{,}4^0 \text{ bis } -74{,}9^0$$

gefunden. Hefenauszug und Emulsin greifen das Methylglukoheptosid nicht an, verdünnte Säuren zerlegen es in Methylalkohol und Glukoheptose.

Die Mutterlauge, aus welcher das Methylglukoheptosid krystallisiert ist, hinterlässt beim Verdampfen einen dicken Sirup, welcher wahrscheinlich das isomere Glukoheptosid enthält.

Die Alkoholverbindungen der Maltose lassen sich nach E. Fischer[2]) nicht darstellen, weil Salzsäure auf das Reaktionsprodukt sofort zersetzend einwirkt.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie 31 (1893), S. 67.

II. Verbindungen der Zuckerarten mit Aethylalkohol.

α-Aethylglukosid,

$$CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.(CHOH)_2.CH}_{O}.OC_2H_5,$$

wird in fast gleicher Weise[1]) dargestellt wie die analoge Methylverbindung, nur ist hier längeres Erhitzen (72 Stunden) zu empfehlen. Die Ausbeute ist jedoch bedeutend geringer; während man bei dem Methylglukosid 75—80 % des angewandten Zuckers erhielt, ist hier die Gesamtausbeute nur 17 %.

α-Aethylglukosid erhielt E. Fischer[1]) in schönen, wasserklaren Säulen, deren Schmelzpunkt bei 113—114° gefunden wurde und welche schwer in Aether, leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther löslich waren. Es schmeckt süss, zeigt keine Birotation und giebt für

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 150{,}6^0.$$

Fehling'sche Lösung wird von dem Aethylglukosid nicht reduziert. Durch heisse verdünnte Säuren wird es ziemlich rasch in Aethylalkohol und Glukose gespalten. Emulsin greift es nicht an. Auch durch Hefeninfus wird es hydrolysiert, und eben deshalb rechnet E. Fischer das von ihm dargestellte Aethylglukosid in die α-Reihe.

Gautier[2]) erhielt beim Einleiten trockenen Chlorwasserstoffes in eine durch Eis gekühlte äthylalkoholische Lösung von Glukose eine Verbindung, welche er als Diglukose beschrieb und der er die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ zuerteilte. Nach E. Fischer[3]) soll das von Gautier er-

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.
[2]) Bull. d. la Soc. Chim. II 22, (1874), S. 145.
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.

haltene Produkt nur als ein unreines Aethylglukosid zu betrachten sein.

Das β-Aethylglukosid konnte bisher nicht isoliert werden.

α-Aethylglukosid entsteht aus der analogen Methylverbindung beim Kochen mit Aethylalkohol und wenig Salzsäure.

Aethylgalaktosid,

$$CH_2OH.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH.OC_2H_5.$$
$$\diagdown\!\!\diagup O \diagdown\!\!\diagup$$

Auf die gleiche Art wie die Methylverbindung wird auch das Aethylgalaktosid gewonnen.[1]) Die feinen, farblosen Krystallnadeln, welche bei 135—136° (unkorr.) schmelzen, enthalten im Gegensatz zu der Methylverbindung kein Krystallwasser. Spezifische Drehung

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 178{,}75^0$$

ohne Birotation.

Heisse verdünnte Mineralsäuren spalten den Körper in seine Komponenten; durch Bierhefe, Invertin und Emulsin wird er nicht verändert.

Die Aethylverbindungen der beiden Ketosen Fruktose und Sorbose entstehen in ähnlicher Weise wie die analogen Methylverbindungen; sie sind aber noch nicht näher untersucht.

Aethylrhamnosid,

$$CH_3.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH.OC_2H_5.$$
$$O$$

Rhamnose wird in der gleichen Menge absoluten Alkohols warm gelöst und dann unter Abkühlen mit der sechsfachen Menge gesättigter alkoholischer Salzsäure gemischt. Man erhält auf diese Weise das Rhamnosid als einen zähen, bitter

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2478.

schmeckenden Syrup,[1]) welcher in Aether völlig löslich ist und sich bei einem Druck von 12—15 mm unzersetzt destillieren lässt. Der Körper ist hygroskopisch und leicht löslich in absolutem Alkohol. Durch Fehling'sche Lösung wird er nicht verändert, durch verdünnte Mineralsäuren leicht in Aethylalkohol und Rhamnose gespalten.

Emulsin und Hefenauszug sind ohne Einwirkung. Die alkoholische Lösung dreht die Polarisationsebene nach links.

Aethylarabinosid,

$$CH_2OH.CH.(CHOH)_2.CH.OC_2H_5,$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

wurde von E. Fischer[1]) dargestellt, indem er eine Lösung von 20 g Arabinose in 15 g Wasser mit 120 g einer kaltgesättigten äthylalkoholischen Salzsäure unter Abkühlung mischte.

Es krystallisiert in Sternen farbloser Nadeln oder Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 132—135° (unkorr.) gefunden wurde und welche in kleiner Menge unzerzetzt destillieren. In Wasser und heissem absolutem Alkohol ist es leicht löslich, schwer in Essigester, fast unlöslich in Aether. Es schmeckt süss. Durch verdünnte Säuren wird das Aethylarabinosid in die Komponenten zerlegt, durch Hefenauszug und Emulsin aber nicht verändert.

Aethylxylosid und Aethylglukoheptosid sind ebenfalls bekannt und scheinen den analogen Methylverbindungen sehr ähnlich zu sein, sie sind jedoch nicht näher beschrieben.[2])

Diäthylglukose,

$$C_6H_8(C_2H_5)O_5\ (?)$$

nennt Berthelot[3]) eine Verbindung, welche er durch mehrtägiges Erhitzen von Glukose oder Rohrzucker mit Aetzkali

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.
[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie 31 (1893), S. 67.
[3]) Ann. de Chem. et de Phys. III, 60 (1860), S. 98.

und Bromäthyl auf 100° erhält und welche er als ein farbloses, bitteres, nicht flüchtiges Oel von schwachem Geruch beschreibt. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure wird der Körper in Aethylalkohol und Glukose gespalten.

Nach Herzfeld[1]) entsteht eine Chlorcalciumverbindung der Diäthylglukose, wenn man Salzsäuregas in absoluten Alkohol leitet, in welchem Calciumglukosat suspendiert ist.

III. Verbindungen der Zuckerarten mit kohlenstoffreichen Alkoholen.

Gleichwie Methyl- und Aethylalkohol können auch die kohlenstoffreichen Alkohole mit den Zuckerarten unter dem Einfluss von Salzsäure in Verbindung treten. In dieser Hinsicht sind geprüft worden der Propyl-, Isopropyl-, Amyl-, Allyl- und Benzylalkohol, näher beschrieben sind aber nur Propylglukosid, Benzylglukosid und Benzylarabinosid.

Propylglukosid,

$$CH_2OH.CHOH.\underbrace{CH.(CHOH)_2.CH}_{O}.O.CH_2—CH_2—CH_3.$$

Dasselbe wird aus Traubenzucker und normalem Propylalkohol auf gleiche Weise bereitet, wie das Aethylglukosid.[2]) Auch wird hier am bequemsten verdünnte alkoholische Salzsäure angewendet.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen das Propylglukosid in krystallisiertem Zustande zu isolieren, deshalb ist es noch nicht analysiert worden. Es bildet eine farblose, harte, amorphe Masse, welche sehr hygroskopisch ist und Fehling'sche Lösung kaum reduziert. Durch verdünnte Säuren wird der Körper in seine Komponenten gespalten.

[1]) Zeitschr. des Vereins f. Rübenz.-Industrie des Deutschen Reiches 36, S. 117.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2478.

Benzylglukosid,

$$CH_2OH.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH.O.CH_2-C_6H_5.$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

Für die Darstellung der Zuckerverbindungen mit Amylalkohol, Benzylalkohol u. s. w. ist die Anwendung von starker Salzsäure der neueren Methode vorzuziehen, weil die Löslichkeit des Zuckers in diesen Alkoholen sehr gering ist, und infolgedessen die Reaktion schwer vor sich geht.

Das Benzylglukosid wurde als ein Sirup erhalten, der allmählich teilweise krystallinisch, teilweise amorph erstarrt, wenn man ihn im Exsiccator stehen lässt. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich, auch in warmem Essigester ziemlich leicht, aber in Aether recht schwer.

Der Geschmack ist beissend und anhaltend bitter. Die Fehling'sche Lösung wird durch den Körper nicht oder nur sehr schwach reduziert. Durch verdünnte Salzsäure wird Benzylglukosid leicht in Glukose und Benzylalkohol zerlegt. Durch Hefenauszug wird es nur teilweise gespalten, wahrscheinlich weil das vorliegende Produkt zwei stereoisomere Verbindungen enthält.

Benzylarabinosid,

$$CH_2OH.CH.(CHOH)_2.CH.O.CH_2-C_6H_5.$$
$$\diagdown\!O\!\diagup$$

Im Gegensatz zu der entsprechenden Glukoseverbindung zeichnet sich das Benzylarabinosid durch grosse Neigung zum Krystallisieren aus.

Es wird durch Sättigen eines Gemisches von Arabinose und Benzylalkohol mit Salzsäuregas[2]) unter Kühlung und fortwährendem Schütteln erhalten. Aus Wasser und Alkohol krystallisiert es in farblosen, feinen Nadeln oder

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.

[2]) Ebenda 27 (1894), S. 2478.

Blättchen von schwachem aber anhaltend bitterem Geschmack und vom Schmelzpunkt 169—170 (unkorr.). In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, sogar aus einer 1-prozentigen wässerigen Lösung fällt es bei längerem Stehen wieder aus. Die spezifische Drehung ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = +215{,}2^0.$$

Durch heisse verdünnte Säuren wird es leicht gespalten. Hefe (Hefe Frohberg) und Invertin sind ohne Einwirkung.

IV. Verbindungen der Zuckerarten mit mehrwertigen Alkoholen.

Von den mehrwertigen Alkoholen sind bisher nur das Aethylenglukol und das Glycerin in ihrem Verhalten zu den Zuckerarten geprüft und nur das Aethylenglykolglukosid und das Glyceringlukosid näher beschrieben worden.

Glykolglukosid.

Diese Verbindung[1]) entsteht beim Einleiten von Salzsäuregas in eine Mischung von Aethylenglykol und wässeriger Traubenzuckerlösung (1 : 0,5). Es bildet einen farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Syrup von süssem Geschmack. In Aceton und Essigester ist es schwer löslich; Fehling'sche Lösung wird so gut wie gar nicht reduziert.

Warme verdünnte Salzsäure spaltet es rasch in Aethylenglykol und Glukose.

Glyceringlukosid.

Auch dieses Glukosid[2]) ist bisher nicht in krystallisiertem Zustande erhalten worden, es entsteht in ähnlicher

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.

[2]) Ebenda 27 (1894), S. 2478.

Weise wie die analoge Glykolverbindung und bildet einen farblosen, süssen, sehr dicken Sirup, der in Wasser und Alkohol leicht, in Aether sehr schwer löslich ist.

Durch verdünnte Säuren wird es leicht gespalten; die Fehling'sche Lösung wird reduziert. Durch Hefeninfus wie durch Emulsin wird es teilweise hydrolisiert, was auf eine Mischung der α- und β-Verbindung hinzudeuten scheint.[1])

Leider sind diese beiden Verbindungen nicht analysiert worden, wir sind also zur Zeit nicht im stande ein Urteil über die Konstitution auszusprechen. Es bleibt fraglich, ob hier sämtliche Carbonylgruppen mit in die Reaktion eingetreten oder ob dieselbe nur teilweise an Zucker gebunden sind. Es ist ja bekannt, dass die beiden Hydroxylgruppen des Aethylenglykols sich in manchen Reaktionen nicht gleichmässig verhalten, es wäre somit auch möglich, dass dieses auch bei der Fischer'schen Reaktion für die Glykosidbildung der Fall ist.

V. Verbindungen der Zuckerarten mit den Mercaptanen.

Auch die Mercaptane sind im stande sich sehr leicht unter dem Einfluss von Salzsäure mit dem Traubenzucker und seinen Verwandten zu verbinden. Die Reaktion verläuft jedoch nicht im Sinne der Bildung der Alkoholglykoside, sondern es vereinigen sich hier zwei Moleküle des Mercaptans mit einem Molekül Zucker unter Austritt von einem Molekül Wasser. Wir haben ein ähnliches Verhalten schon bei dem Glukosediäthylacetal wahrgenommen, wo wir jene Reaktion mit dem Entstehen der Acetale verglichen haben. Hier können wir einen gleichen Vorgang

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2985.

wie bei der Bildung der Mercaptale annehmen und die Konstitution ähnlich wie bei den letzteren deuten.

$$CH_3CHO + 2\,SHC_2H_5 = CH_3CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

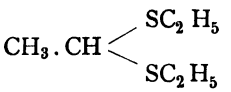
Acetaldehyd Aethylmercaptan Aethylmercaptal

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + 2\,SHC_2H_5 =$$

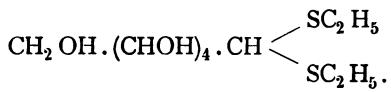
Glukose Aethylmercaptan

$$= CH_2OH.(CHOH)_4.CH(SC_2H_5)_2 + H_2O$$

Glukoseäthylmercaptal



Aethylmercaptal



Glukoseäthylmercaptal.

Eben wegen dieses von den Alkoholglykosiden abweichenden Verhaltens hat E. Fischer[1]) diese Verbindung anstatt „Diäthylmercaptanglukosid" Glukoseäthylmercaptal genannt.

Die Bildung der Mercaptale erfolgt so leicht, dass Fischer die Reaktion zur Erkennung und Isolierung von bekannten oder neu aufgefundenen Zuckern empfiehlt.

Da bei der Einwirkung von Salzsäure auf Glukose und Alkohol Acetale und Glukoside nebeneinander entstehen, darf man erwarten, dass es gelingen wird unter veränderten Bedingungen neben den Mercaptalen auch die Thioglykoside zu erhalten.

Die Reaktion scheint für alle Aldosen und für alle aliphatischen Thioalkohole gültig zu sein, sie versagte aber bei dem Thiophenol und ebenso bei den beiden Ketosen: der Fruktose und Sorbose.

Anstatt Salzsäure kann man auch Bromwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,49, 50-prozentige Schwefelsäure, Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,16 oder 50-prozentige Chlorzinklösung anwenden.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 673.

Glukoseäthylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix}.$$

Dieses Mercaptal wurde von E. Fischer[1]) aus Aethylmercaptan und Glukose in salzsaurer Lösung erhalten und entsteht nach der Gleichung

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + 2\,HSC_2H_5 = \\ = CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Aus heissem Wasser und Alkohol krystallisiert es in farblosen, geruchlosen, feinen, verfilzten Nadeln oder ganz dünnen Blättchen von bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 127—128° (unkorr.) und destilliert bei höherer Temperatur in kleiner Menge, der grössere Teil aber zersetzt sich und liefert als Destillat ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Oel, welches stark nach gebratenen Zwiebeln riecht und sich leicht in Aether löst. Glukoseäthylmercaptal ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, weniger aber noch in Aether und Benzol. Für die spezifische Drehung wurde

$$[\alpha]_D^{50^0} = -29{,}8^0$$

gefunden.

In zwei Teilen rauchender Salzsäure löst es sich, die Lösung zersetzt sich jedoch innerhalb einiger Tage unter Bildung eines in Wasser und Alkohol leicht löslichen, schwefelhaltigen Körpers, der die Fehling'sche Lösung nicht reduziert.

Das Mercaptal besitzt den Charakter einer schwachen Säure, es löst sich in reichlicher Menge in verdünnten wässrigen Alkalien; aus dieser Lösung wird es durch Mineralsäuren wieder abgeschieden. Es ist nicht gährungs-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 673.

fähig und wird durch Fehling'sche Lösung sowie durch Phenylhydrazin nicht verändert, dagegen durch verdünnte Säuren leicht hydrolisiert. Beim Kochen mit einem Ueberschuss von Quecksilberchlorid oder Silbernitrat wird das Mercaptal ebenfalls in seine Komponenten gespalten; bei der Anwendung von Quecksilberchlorid scheidet sich das Mercaptan in Form eines Salzes C_2H_5SHgCl ab.

Bei Einwirkung von Brom oder salpetriger Säure in wässeriger Lösung bildet sich neben Traubenzucker ein schwefelhaltiges Oel.

Wird das Mercaptal in kalter alkoholischer Lösung mit Permanganat behandelt, so wird es rasch zu einer schwefelhaltigen Säure oxydiert. Diese Säure enthält noch Glukose und bildet ein in Alkohol leicht lösliches Kalisalz. Glukoseäthylmercaptal ist nicht giftig.

Mannoseäthylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5.\end{matrix}$$

Dieser Körper entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige Verbindung.[1]) Er krystallisiert in feinen Nadeln, welche gegen 128^0 sintern und bei 132^0—134^0 schmelzen. In kaltem Wasser ist er ziemlich schwer löslich, durch verdünnte Säuren wird er leicht in die Komponenten gespalten.

Galaktoseäthylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}SC_2H_5\\SC_2H_5.\end{matrix}$$

Die Darstellung[1]) gleicht der des entsprechenden Glukosederivats; die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Aus heissem Alkohol und heissem Wasser krystallisiert die Verbindung in feinen, farblosen Nadeln vom

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 673.

Schmelzpunkt 140°—143° (unkorr.). In kaltem Wasser ist sie so schwer löslich, dass selbst eine 1-prozentige Lösung noch im Laufe von 20 Stunden Krystalle abscheidet. Wegen der geringen Löslichkeit konnte eine genaue Bestimmung der spezifischen Drehung nicht gemacht werden. Das Galaktoseäthylmercaptal schmeckt bitter. Durch verdünnte Säuren wird es leicht hydrolysiert.

Rhamnoseäthylmercaptal,

$$CH_3 . (CHOH)_4 . CH \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5. \end{matrix}$$

Diese Verbindung kann in gleicher Weise dargestellt werden wie die analogen Verbindungen der anderen Zuckerarten. Sie bildet feine glänzende Nädelchen oder Blättchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind und bei 135—137° schmelzen.

Verdünnten Säuren gegenüber verhält sich der Körper wie die vorigen Mercaptale.

Arabinoseäthylmercaptal,

$$CH_2OH . (CHOH)_3 . CH \begin{matrix} SC_2H_5 \\ SC_2H_5. \end{matrix}$$

Dieses Mercaptal entsteht sehr leicht beim Schütteln einer Lösung von Zucker in der seinem Gewichte entsprechenden Menge rauchender Salzsäure mit der gleichen Menge Aethylmercaptal. Es verhält sich den vorhergehenden Verbindungen sehr ähnlich und krystallisiert in feinen farblosen Nadeln, welche bei 124—126° schmelzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind.

α-Glukoheptoseäthylmercaptal.

Das Mercaptal der Glukoheptose wird in ähnlicher Weise wie die entsprechende Arabinoseverbindung gewonnen. Nur ist hier die doppelte Menge rauchender Salz-

säure und gelindes Erwärmen nötig. Aus heissem Wasser kann es leicht krystallisiert erhalten werden und schmilzt bei 152°—154°. In den übrigen Eigenschaften verhält es sich wie die analogen Hexose- und Pentoseverbindungen.

Verbindungen der Xylose, Milchzucker und Maltose mit Aethylmercaptan konnten ebenfalls leicht dargestellt werden, aber die daraus erhaltenen Mercaptale besitzen wenig Neigung zum Krystallisieren. Beim Aufbewahren der Salzsäure-Lösung der Mercaptale des Milchzuckers und der Maltose tritt Hydrolyse des Zuckermoleküls ein; es resultieren so die Mercaptale der einfachen Hexosen.

Glukoseamylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{matrix}SC_5H_{11}\\SC_5H_{11}\end{matrix}.$$

In der gleichen Weise wie die Verbindungen der Zuckerarten mit Aethylmercaptal entstehen auch die Derivate des Amylmercaptals. Wegen der geringen Löslichkeit der Mercaptans ist es jedoch hier zu empfehlen eine grössere Menge Salzsäure anzuwenden. Aus heissem Alkohol krystallisiert die obige Verbindung in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 138°—142°; sie besteht, da sie aus käuflichem Amylalkohol dargestellt wurde, wahrscheinlich aus einem Gemisch von zwei Isomeren.

Der Körper ist fast unlöslich in kaltem Wasser und verdünnten wässerigen Alkalien, dagegen ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol. Die Spaltung mit verdünnter (6 %) Salzsäure geht langsamer, als bei der analogen Aethylverbindung vor sich.

Die Amylmercaptale der Xylose, Arabinose und Galaktose wurden auf die gleiche Art gewonnen; die Reaktion verläuft hierbei jedoch viel schneller. Während das Arabinose und Galaktoseamylmercaptal leicht krystallisiert erhalten wurden, bildet das Xyloseamylmercaptal ein zähes Oel.

Glukosebenzylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{cases}SCH_2.C_6H_5\\SCH_2.C_6H_5.\end{cases}$$

Diese Verbindung wurde von Lawrence[1]) aus Glukose und Benzylmercaptal mit starker Salzsäure dargestellt. Glukosebenzylmercaptal krystallisiert in feinen, geruchlosen, weissen Nadeln von schwach bitterem Geschmack. Es löst sich schwer in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Benzol und Ligroin, leicht dagegen in Chloroform und Aether. Das reine Produkt schmilzt bei 133° (unkorr.)

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung eines schwefelhaltigen Oeles. Von Brom wird es leicht gespalten, sehr schwer von 5-prozentiger Salzsäure, selbst bei mehrstündigem Erwärmen.

Galaktosebenzylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{cases}SCH_2.C_6H_5\\SCH_2.C_6H_5.\end{cases}$$

Die Bildung ist hier die gleiche wie bei der vorigen Verbindung, nur verläuft die Reaktion schneller. Der Körper wurde auch in schön krystallisiertem Zustande erhalten und ist dem Glukosebenzylmercaptal sehr ähnlich. Er schmilzt bei 130° (unkorr.).

Rhamnosebenzylmercaptal,

$$CH_3.(CHOH)_4.CH\begin{cases}SCH_2.C_6H_5\\SCH_2.C_6H_5.\end{cases}$$

Rhamnosebenzylmercaptal[1]) wurde in gleicher Weise wie die vorigen Mercaptale erhalten. Es krystallisiert in rhomboiden Tafeln, ist ebenfalls schwer in Alkohol löslich und schmilzt bei 125°.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 346.

Arabinosebenzylmercaptal,

$$CH_2OH.(CHOH)_3.CH\begin{cases}SCH_2.C_6H_5\\SCH_2.C_6H_5.\end{cases}$$

Analog wie die entsprechenden Hexoseverbindungen wird auch das Arabinosebenzylmercaptal[1]) gewonnen. Aus 50procentigem Alkohol krystallisiert es in schönen langen Nadeln, welche leichter als die vorhergehende Verbindung in Alkohol löslich sind. Der Schmelzpunkt wurde bei 144° liegend gefunden.

Die entsprechende Xyloseverbindung[1]) wurde krystallisiert erhalten.

VII. Verbindungen der Zuckerarten mit mehrwertigen Mercaptanen.

Da die Bildung der mehrwertigen Mercaptane mit den einfachen Aldehyden fast ebenso glatt verläuft wie bei den einwertigen, so durfte man erwarten, dass die beiden Körperklassen sich auch den Zuckern gegenüber ähnlich verhalten würden. Diese Erwartung wurde durch die Versuche von Lawrence[1]) bestätigt, da es ihm gelang, sowohl das Aethylen- wie das Trimethylenmercaptan mit den Zuckern zu kondensieren. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CHO + \begin{matrix}CH_2SH\\|\\CH_2SH\end{matrix} =$$

Glukose Aethylenmercaptan

$$CH_2OH.(CHOH)_4.CH\begin{cases}S\,CH_2\\|\\S\,CH_2\end{cases} + H_2O$$

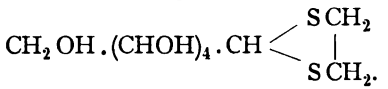
Glukoseäthylenmercaptal.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 346.

In Wasser lösen sich diese Verbindungen viel leichter, als die entsprechenden Verbindungen mit den einwertigen Mercaptanen; durch verdünnte Mineralsäuren werden sie viel schwerer hydrolysiert.

Glukoseäthylenmercaptal,



Schüttelt man eine Lösung von Traubenzucker in starker Salzsäure mit Aethylenmercaptan, so erhält man obiges Glukosid in nahezu quantitativer Ausbeute. Es krystallisiert in geruchlosen, farblosen, feinen, verfilzten, bitter schmeckenden Nadeln, welche bei 143° (unkorr.) schmelzen. In kochendem Wasser löst sich das Produkt leicht, schwerer in kaltem Wasser und noch weniger in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Als specifische Drehung wurde

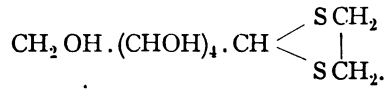
$$[\alpha]_D^{20} = -10{,}81$$

gefunden.

Durch Brom wird es gespalten, sehr schwer aber durch 5 prozentige Salzsäure, von der es selbst bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade nur wenig angegriffen wird.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich das Glukoseäthylenmercaptal zum grössten Teil unter Bildung von stark riechenden Schwefelprodukten.

Mannoseäthylenmercaptal,



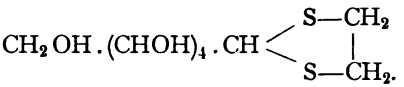
Dieses Mercaptal wird unter den gleichen Bedingungen gewonnen wie das analoge Glukosederivat und bildet farblose, krystallisierte Pyramiden.[1]) Es löst sich leichter als

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 346.

das vorhergehende Produkt und schmilzt bei 153—154° (unkorr.). Die specifische Drehung ist

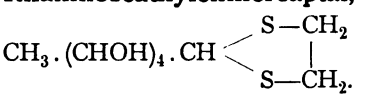
$$[\alpha]_D^{20^0} = + 12{,}88^0$$

Galaktoseäthylenmercaptal,



In der gleichen Weise wurde auch diese Verbindung erhalten; sie besitzt geringere Krystallisationsfähigkeit und wurde meistens in sirupförmigem Zustande isoliert. In Wasser ist das Galaktoseäthylenmercaptal sehr leicht löslich; es schmilzt bei 149° (unkorr.).

Rhamnoseäthylenmercaptal,



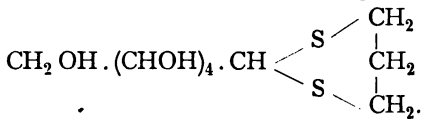
Dieses sehr leicht krystallisierbare Mercaptal entsteht auf dieselbe Art[1]) wie die vorigen Verbindungen und bildet feine, weisse, geruchlose Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 169° gefunden wurde. In Wasser ist dieser Körper weit weniger löslich, als die vorigen, denn aus der 2 prozentigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in harten Pyramiden aus.

Die analogen Arabinose- und Xylosederivate zeichnen sich durch eine geringe Neigung zum Krystallisieren aus. Das Arabinoseäthylenmercaptal ist sehr leicht in Wasser löslich und schmilzt bei 154° (unkorr.), das Xyloseäthylenmercaptal konnte nicht krystallisiert erhalten werden.

---

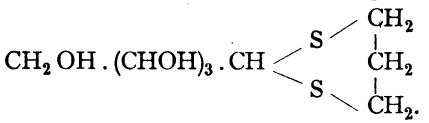
[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 346.

Glukosetrimethylenmercaptal,



Eine Lösung von 12 Teilen reinen Traubenzuckers in der gleichen Menge Salzsäure wird mit der Hälfte des Gewichtes Trimethylenmercaptan bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend geschüttelt. Man erhält dabei das gut krystallisierende Mercaptal in guter Ausbeute.[1]) Es krystallisiert in feinen Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 130° schmelzen. Es löst sich leicht in kochendem Wasser, schwer jedoch in kaltem Wasser, Alkohol und heissem Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Gegen Salzsäure verhält es sich wie das Glukoseäthylenmercaptal.

Arabinosetrimethylenmercaptal,



Diese Verbindung entsteht unter den gleichen Bedingungen wie die vorige und krystallisiert in geruchlosen, langen Nadeln, die bitter schmecken. Es schmilzt bei 150° und verhält sich ähnlich wie das Glukosetrimethylenmercaptal.

Galaktosetrimethylenmercaptal und Xylosetrimethylenmercaptal bilden farblose, geruchlose Sirupe, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

VIII. Verbindungen der Zuckerarten mit den Phenolen.

Wie schon im allgemeinen Teil kurz mitgeteilt wurde, ist es bisher nicht gelungen, mit dem von E. Fischer an-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 346.

gegebenen Verfahren die Glykoside der Phenole darzustellen.

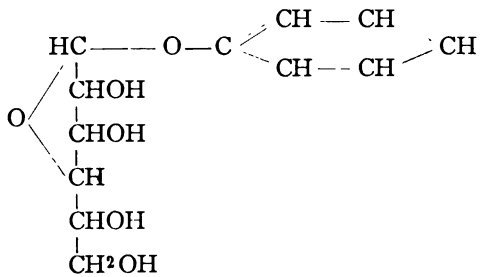
Es war aber schon von Michael[1]) eine Methode aufgefunden worden, welche in diesen Fällen Anwendung findet und welche auf der Wechselwirkung zwischen der sogenannten Acetochlorhydrose und den Alkalisalzen der Phenole beruht. Die Reaktion findet in absolut-alkoholischer Lösung statt und kann durch folgende Gleichung gedeutet werden.

$$\underset{\text{Acetochlorhydrose}}{C_6H_7Cl.(C_2H_3O)_4.O_5} + \underset{\text{Phenolkalium}}{C_6H_5OK} + 4\,C_2H_6O =$$

$$= KCl + 4\,\underset{\text{Essigester}}{C_2H_3O_2C_2H_5} + \underset{\text{Phenolglukosid.}}{C_6H_5OC_6H_{11}O_5}$$

Diese Reaktion scheint für die einwertigen Phenole allgemein gültig zu sein. Mit Hilfe dieses Verfahrens gelang es Michael das in der Natur vorkommende Glykosid Salicin synthetisch darzustellen; auch sind später mehrere natürliche Glykoside, deren Spaltungsprodukte in die aromatische Reihe gehören, im Laboratorium erhalten worden.

Ueber die Konstitution liegt kaum ein Zweifel vor, da die aromatischen Glykoside sich ganz ähnlich wie die Glykoside der Alkohole der aliphatischen Reihe verhalten, daher wird man sie wohl in der gleichen Weise deuten können.



Phenolglukosid.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 14 (1881), S. 2097.

Während die Fischer'sche Reaktion bei den einwertigen Phenolen versagte, ist sie bei den mehrwertigen Phenolen wieder verwendbar. Dieselben lassen sich leicht unter dem Einfluss von Salzsäure mit den Zuckerarten kondensieren, aber die Produkte sind je nach der Natur des Phenols recht verschieden. Die Verbindungen des Traubenzuckers und der Arabinose mit Resorcin und Pyrogallussäure verhalten sich den Glykosiden sehr ähnlich, viel schwerer gelingt es aber das Brenzcatechin mit den Zuckern zu verbinden, während dieses für das Hydrochinon unmöglich ist. Noch leichter wie das Resorcin reagiert auch das Orcin, aber die dabei erhaltenen Produkte sind in Wasser unlöslich und komplizierter zusammengesetzt.

Bei den Verbindungen mit dem Phloroglucin scheint die Art des Zuckers von grossem Einfluss zu sein, denn wie aus den Untersuchungen von C. Councler[1]) hervorgeht, ist die Zahl der Moleküle des Zuckers und des Phloroglucins, welche bei der Kondensation zusammentreten, verschieden, und wechselt auch die Zahl der austretenden Wassermoleküle mit der Art des Zuckers. So bilden beispielsweise drei Moleküle Lävulose und drei Moleküle Phloroglucin unter Austritt von 10 Molekülen Wasser ein Molekül Lävulosephloroglucid, während bei der Kondensation der Mannose mit Phloroglucin unter den gleichen Bedingungen nur 8 Moleküle Wasser gebildet werden.

Phenolglukosid,

$$CH_2OH.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH.OC_6H_5.$$
$$\diagdown\!\!\diagup O \diagdown\!\!\diagup$$

Dieses Glukosid entsteht durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf Phenolkalium in absolut-alkoholischer Lösung.[2]) Es bildet lange, seideglänzende Nadeln von sehr

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 24.

[2]) Ebenda 14 (1881), S. 2097. Compt. Rend. 89 (1879), S. 355.

bitterem Geschmack, welche bei 171° schmelzen. In Alkohol, Eisessig und heissem Wasser ist das Phenolglukosid löslich, nicht aber in Aether. Die Polarisationsebene wird nach rechts gedreht. Säuren spalten es in Glukose und Phenol, ebenso wirkt Emulsin; Invertin[1]) lässt es dagegen unverändert.

Das Phenolglukosidtetracetat bildet glitzernde Nadeln.

Glukose-Resorcin.

Je nach den Bedingungen verbindet sich die Glukose wie die Arabinose mit einem oder zwei Molekülen Resorcin. Die Derivate mit einem Molekül Resorcin sind in Alkohol unlöslich, während die Diresorcinverbindungen darin löslich sind. Weil Fischer und Jennings[2]) es für möglich halten, dass diese Körper anders konstituiert sind, als die Glukoside, bezeichnen sie dieselben durch blosse Kombination der Namen der Komponenten.

Glukose-Resorcin entsteht, wenn die beiden Komponenten in ihrem Molekülverhältnis in Wasser gelöst und mit Salzsäuregas behandelt werden. Es wurde bisher nicht in krystallisiertem Zustande erhalten und konnte nur schwer gereinigt werden. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Resorcin}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{Glukose-Resorcin.}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O$$

Für das weitere Verhalten vergleiche man die entsprechende Arabinose-Verbindung, welcher der Körper sehr ähnlich ist.

Bei Anwendung von 2 Molekülen Resorcin auf 1 Molekül Traubenzucker entsteht als Hauptmenge das Glukosediresorcin, $C_{18}H_{20}O_8$ (?), welches in Alkohol löslich ist. Beide beschriebenen Präparate werden beim Erwärmen mit 5-prozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade teilweise in

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2985.

[2]) Ebenda 27 (1894), S. 1355.

Glukose und Resorcin gespalten. Dass die Hydrolyse nur ungefähr zum vierten Teile gelingt, erklärt sich dadurch, dass umgekehrt Resorcin und Zucker sich unter den gleichen Bedingungen wieder vereinigen.

Arabinose-Resorcin,
$C_{11}H_{14}O_6$.

Zur Darstellung dieser Verbindung[1]) werden 5 Teile (1 Molekül) Arabinose und 3,7 Teile (1 Molekül) Resorcin zusammen in 6 Teilen Wasser gelöst, worauf man in die gut gekühlte Flüssigkeit gasförmige Salzsäure einleitet.

$$C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_2 = C_{11}H_{14}O_6 + H_2O$$
Arabinose Resorcin Arabinose-Resorcin.

Die Ausbeute ist fast quantitativ, und das Präparat stellt ein fast farbloses, geruchloses, lockeres, nicht krystallisiertes Pulver dar, welches an der Luft ganz beständig ist und einen faden Geschmack besitzt. Im Kapillarrohr erhitzt zersetzt es sich gegen 275° unter Verkohlung.

In Wasser löst es sich sehr leicht, dagegen ausserordentlich schwer in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Essigester.

Durch Säuren wird Arabinose-Resorcin nur langsam und schwierig hydrolysiert. Die Menge des entstandenen Zuckers ist so klein, dass sie nur mit Mühe durch die Osazonprobe nachgewiesen werden kann. Die Ursache dieser Erscheinung wird wohl darin zu suchen sein, dass sich umgekehrt Arabinose und Resorcin unter dem Einfluss der spaltenden Säure sehr leicht miteinander verbinden. Dieselbe Erscheinung haben wir bei dem Glukose-Resorcin beobachtet, hier geht jedoch die umgekehrte Reaktion viel leichter von statten. Beim Kochen mit Alkalien sowie mit Phenylhydrazin wird das Arabinose-Resorcin nicht verändert.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 1355.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten dieser Verbindung gegenüber Fehling'scher Lösung. Wird eine Lösung des Arabinose-Resorcins mit Natronlauge alkalisch gemacht, und setzt man alsdann ein wenig Fehling'sche Lösung zu, so tritt eine sehr charakteristische rotviolette Farbe auf. Diese Farbe verschwindet bei starker Verdünnung nach einiger Zeit, ist jedoch noch bei einer Lösung 1 : 50000 deutlich wahrzunehmen. E. Fischer und Jennings empfehlen diese Reaktion zur Erkennung von Kohlenhydraten. Die Reaktion ist auch für das Glukose-Resorcin gültig.

Das in Alkohol lösliche Arabinose-di-Resorcin entsteht, wenn man bei dem zuvor beschriebenen Verfahren die Menge des Resorcins verdoppelt. Das Präparat konnte jedoch bisher nicht rein dargestellt werden; das erhaltene Produkt war anscheinend ein Gemisch der Mono- und Diresorcin-Verbindung.

Die Galaktose, Glukoheptose und Xylose reagieren mit dem Resorcin in gleicher Weise wie die Arabinose, die entsprechenden Verbindungen sind jedoch noch nicht analysiert worden.

Werden Fruktose oder Sorbose in der gleichen Art mit Resorcin behandelt, so entsteht in der Flüssigkeit eine Substanz, welche ebenfalls die charakteristische Reaktion mit Fehling'scher Flüssigkeit zeigt, sich aber in kurzer Zeit bei Zimmertemperatur in eine dunkelrote, in Wasser unlösliche Masse verwandelt. Diese Masse dürfte wohl nach E. Fischer und Jennings als identisch mit dem von Ihl und später von Seliwanoff[1]) beobachteten Produkt betrachtet werden.

Arabinose-Brenzkatechin.

Das Brenzkatechin reagiert mit den Aldosen viel langsamer, als das Resorcin; bisher ist einzig die Verbindung

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20 (1887), S. 181.

mit Arabinose isoliert worden.[1]) Dieselbe bildet ein schwachgraues, amorphes Pulver, welches sich leicht in Wasser, schwer aber in absolutem Alkohol und Aether löst.

Glukose - Orcin.

Diese Verbindung entsteht sehr rasch aus Orcin und Traubenzucker in stark salzsaurer Lösung. Das Produkt ist in Wasser unlöslich, löst sich aber leicht in Alkalien und Alkohol. Es ist bisher noch nicht in reinem Zustande gewonnen worden.

Arabinose - Pyrogallol.

Der Körper wird unter den gleichen Bedingungen[1]) wie das Resorcinderivat erhalten, wenn man die Komponenten in ihrem Molekularverhältnis zusammenbringt.

$$C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{14}O_7 + H_2O$$

Arabinose Pyrogallol Arabinose-Pyrogallol.

Arabinose-Pyrogallol bildet ein fast farbloses, lockeres Pulver, welches sich ohne zu schmelzen gegen 240° zersetzt. In Wasser ist es leicht, in Eisessig sehr schwer löslich, dagegen fast gar nicht in Alkohol, Aether, Benzol und Essigester. Mit Alkalien und Eisenvitriol giebt es die Reaktionen des Pyrogallols.

Die analoge Verbindung der Glukose konnte bisher nicht rein isoliert werden, sie hat jedoch ganz ähnliche Eigenschaften wie Arabinose-Pyrogallol.

IX. Verbindungen der Zuckerarten mit Phloroglucin.

Diese Verbindungen sind von C. Councler[2]) nach einem nur wenig von E. Fischer's Methode verschiedenen Verfahren dargestellt worden. Wie aber schon auf Seite 55

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 1355.
[2]) Ebenda 28 (1895), S. 24.

erörtert ist, geht die Kondensation hierbei anders als bei den schon beschriebenen Verbindungen vor sich.

Da hier die Konstitution auch noch im Dunklen liegt, werden die Verbindungen, wie die Vorhergehenden, durch Zusammenfügen der Namen ihrer Komponenten bezeichnet. Ich möchte deshalb auch hier, im Anschluss an E. von Lippmann (Chemie der Zuckerarten) die Endung „in" des Phloroglucins beibehalten und nicht mit Councler die Endung „id" anwenden.

Glukose - Phloroglucin,

$C_{12}H_{12}O_6$.

Glukose und Phloroglucin werden nach Councler[1]) in dem Verhältnis ihres Molekulargewichtes in Wasser gebracht, worauf man in die dauernd gekühlte Mischung unter Umrühren langsam Chlorwasserstoff einleitet. Das so erhaltene Produkt ist je nach dem Feinheitsgrade des amorphen Pulvers citronengelb bis olivenbraun gefärbt. Es löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol und den meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln, fast nicht in Aether oder Benzol. Nach der Analyse kann die Kondensation durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{Glukose-Phloroglucin.}}{C_{12}H_{12}O_6} + 3H_2O$$

Auf Platinblech erhitzt zersetzt sich das Glukose-Phloroglucin gegen 200° und verkohlt.

Mannose - Phloroglucin,

$C_{36}H_{38}O_{19}$.

Der Körper wird in gleicher Art erhalten wie die analoge Verbindung der Glukose. Die Kondensation scheint hier aber etwas anders vor sich zu gehen und dürfte durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Mannose}}{3C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Phloroglucin}}{3C_6H_6O_3} = \underset{\text{Mannose-Phloroglucin}}{C_{36}H_{38}O_{19}} + 8H_2O^1).$$

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 24.

Die reine Substanz ist hell ledergelb, färbt sich gegen 200° etwas dunkler und ist bei 249° dunkelbraun, aber noch nicht verkohlt. In absolutem Alkohol ist sie schwer löslich, leichter in verdünntem.

Galaktose-Phloroglucin,

$C_{36}H_{38}O_{19}$.

Die Reaktion[1]) verläuft ähnlich wie bei der Darstellung des entsprechenden Mannose-Derivats. Das Produkt bildet ein lebhaft ziegelrotes Pulver, welches in verdünntem sowie in absolutem Alkohol schwer löslich ist und sich bei 210° zersetzt.

Fruktose-Phloroglucin,

$C_{36}H_{34}O_{17}$.

Diese Verbindung wird in gleicher Weise wie die vorhergehenden erhalten. Sie bildet ein blaugraues Pulver, welches sich bei 250° zersetzt. Das Fruktose-Phloroglucin entsteht nach Councler[1]) nach der Gleichung:

$$3C_6H_{12}O_6 + 3C_6H_6O_3 = C_{36}H_{34}O_{17} + 10H_2O$$

Fruktose Phloroglucin Fruktose-Phloroglucin.

Es löst sich wenig in Wasser und giebt mit Bromwasser behandelt unlösliche Bromsubstitutionsprodukte, welche nicht näher untersucht sind.

Arabinose-Phloroglucin,

$C_{12}H_{12}O_6$.

Dieses Produkt, welches anscheinend nach der Gleichung

$$C_5H_{10}O_5 + C_6H_6O_3 = C_{11}H_{12}O_6 + 2H_2O$$

Arabinose Phloroglucin Arabinose-Phloroglucin

entsteht, ist nur in unreinem Zustande erhalten worden, weshalb die Analysen nicht scharf mit den nach der

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 24.

Gleichung berechneten Zahlen übereinstimmen. An der Eintrittsstelle des Salzsäuregases entsteht bei der Darstellung immer ein wenig eines purpurroten, kohlenstoffreicheren Körpers, der das Präparat verunreinigt.

In seinen Eigenschaften ähnelt es sehr dem folgenden Körper.

Xylose-Phloroglucin.

In gleicher Weise wie die analoge Glukose-Verbindung entsteht auch das Xylose-Phloroglucin[1]) nach der Gleichung

$$\underset{\text{Xylose}}{C_5H_{10}O_5} + \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{Xylose-Phloroglucin.}}{C_{11}H_{12}O_6} + 2H_2O$$

Es bildet eine amorphe, gelbliche, pulverisierbare, im Sonnenlichte unbeständige Masse, welche sich ohne zu schmelzen gegen 180° zersetzt. Es ist schwer löslich in Wasser und Alkohol; unter Zusatz von Alkalien rötet sich diese Lösung und erblasst wieder bei Zusatz von Säuren.

Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure entsteht die von Tollens[2]) beschriebene, für die Pentosen charakteristische Farbe.

Unter dem Einfluss von starker Salzsäure scheinen sich je nach der Dauer der Einwirkung zwei verschiedene Anhydride zu bilden.

$$C_{11}H_{12}O_6 - H_2O = C_{11}H_{10}O_5$$
$$2C_{11}H_{12}O_6 - 3H_2O = C_{22}H_{18}O_9.$$

Die Verbindung $C_{22}H_{18}O_9$ ist vermutlich identisch mit dem Kondensationsprodukt, welches direkt aus Furfurol und Phloroglucin erhalten werden kann.

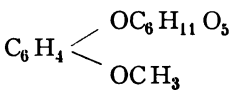
$$\underset{\text{Furfurol}}{2C_5H_4O_2} + \underset{\text{Phloroglucin.}}{2C_6H_6O_3} = C_{22}H_{18}O_9 + H_2O$$

---

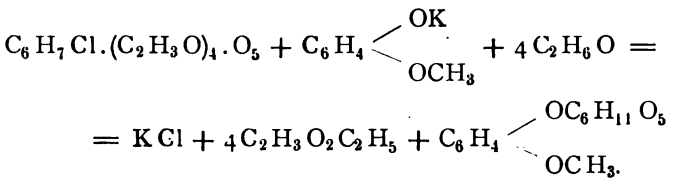
[1]) Councler, Chemik. Zeit. 18. 1617.

[2]) Annal. 260. 304.

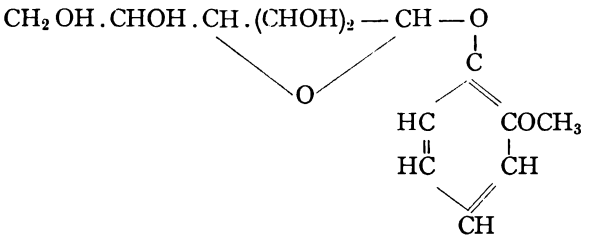
Guajakolglukosid,



Diese mit dem Methylarbutin isomere Verbindung wurde von Michael[1]) dargestellt aus Acetochlorhydrose und Kalumguajakol in absolut-alkoholischer Lösung, nach der Gleichung:



Sie bildet feine, weisse Nadeln von bitterem Geschmack und vom Schmelzpunkt 157°, welche sich schwer in Alkohol, gar nicht in Aether lösen. Bei Annahmen der Fischer'schen Strukturformel für die Alkoholglykoside wäre diese Verbindung wie folgt zu deuten:



Guajakolglukosid reduziert nicht die Fehling'sche Lösung und giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Durch verdünnte Säuren wird es sofort, durch verdünnte Alkalien erst nach längerem Kochen in seine Komponenten gespalten.

---

[1]) Americ. Chem. Journ. 6 (1885), S. 336.

Eugenolglukosid,

$$C_6H_3 \begin{cases} OC_6H_{11}O_5 \\ C_3H_5 \\ OCH_3 \end{cases}$$

entsteht in ähnlicher Weise[1]) wie Guajakolglukosid aus Acetochlorhydrose und Eugenolkalium. Es bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 132°, löslich in kaltem Benzol, heissem absolutem Alkohol und Aether. Es wirkt nicht reduzierend und wird von verdünnten Säuren leicht hydrolisiert.

Thymolglukosid,

$$C_6H_3 \begin{cases} O.C_6H_{11}O_5\,(3) \\ C_3H_3\,(4) \\ CH_3\,(1). \end{cases} + H_2O.$$

Diese Verbindung hat Drouin[2]) nach dem Michael'schen Verfahren dargestellt. Thymolglukosid bildet glänzende, geruchlose Blättchen, welche bei 100° schmelzen und ein Molekül Krystallwasser enthalten. Es löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in kaltem Alkohol.

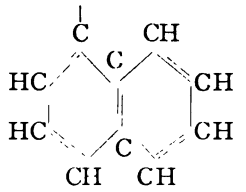
Die Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Durch Emulsin und verdünnte Säuren wird das Thymolglukosid in Thymol und Traubenzucker gespalten.

α-Naphtholglukosid,

$$C_{10}H_7OC_6H_{11}O_5 + H_2O.$$

Das α-Naphtholglukosid ist auch zuerst von Drouin[2]) in derselben Art wie die vorhergehende Verbindung erhalten worden. Die Strukturformel könnte man wie folgt deuten:

$CH_2OH.CHOH.CH.(CHOH)_2.CH-O$



α-Naphtholglukosid.

[1]) Americ. Chem. Journ. 6 (1885), S. 336.

[2]) Bullet. d. l. Societ. Chim. III 13 (1870?), S. 5.

Es krystallisiert in Büscheln kleiner, gelblicher, nicht glänzender Nadeln mit einem Molekül Krystallwasser und erweicht bei 90°, um erst bei 147° zu schmelzen. Im übrigen verhält es sich wie die anderen Glukoside.

Verbindungen der Zuckerarten mit Aldehyden.

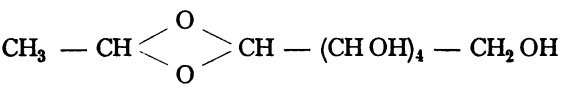
Will man das Fischer'sche Verfahren zur Darstellung von Glykosiden anwenden, um die Zuckerarten mit den Aldehyden zu verbinden, so tritt sehr leicht Polymerisation und Kondensation der letzteren ein, weshalb die Versuche, welche in dieser Hinsicht angestellt wurden, keine Resultate gegeben haben.

Von den Glykosiden in ihrem Verhalten sehr verschiedene Verbindungen hat H. Schiff[1]) beschrieben. Dieselben entstehen beim einfachen Zusammenbringen der Komponenten in essigsaurer Lösung. Die dabei erhaltenen amorphen, sehr hygroskopischen Verbindungen sind sehr unbeständig; schon durch Wasser werden sie zerlegt. Die Angaben über die chemische Zusammensetzung sind noch sehr zweifelhaft, weil erstens die grosse Hygroskopicität die genaue Analyse erschwert und ausserdem von Schiff nur der Glukosegehalt bestimmt wurde. Es konnte dadurch zwar ermittelt werden, dass nur 1 Mol. des Zuckers mit 1 Mol. Aldehyd zusammentreten, aber ob hier ein Kondensationsprozess vorliegt, also bei der Reaktion Wasser abgeschieden wird, kann man aus den Analysen nicht ersehen. Schiff schreibt einfach die Formeln der Komponenten neben einander, er nimmt also an, dass die Verbindung ohne Wasseraustritt stattfindet. So giebt er z. B. für Glukose-Benzaldehyd die Formel:

$$C_7H_6O \cdot C_6H_{12}O_6.$$

[1]) Ann. der Ch. u. Pharm. 244 (1888), S. 19.

Für die Konstitution nimmt Schiff als wahrscheinlich an, dass die Verkettung der Komponenten mittelst der Sauerstoffatome der beiderseitigen CHO-Gruppen erfolgt. Glukoseacetaldehyd würde alsdann als

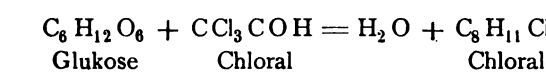


zu deuten sein.

Wegen der Unsicherheit, die hier vorwaltet, verzichte ich auf eine nähere Beschreibung der von Schiff gewonnenen Verbindungen. Von grösserem Interesse erscheinen mir die beiden isomeren Verbindungen, welche Hessler[1]) erhielt, als er gleiche Teile Glukoseanhydrid und wasserfreies Chloral eine Stunde im Wasserbade auf 100° erwärmte.

Chloralglykoside.

Die Verbindung des Chlorals mit dem Traubenzucker geht nach folgender Gleichung vor sich:



Glukose Chloral Chloralose.

Bei dieser Reaktion entstehen zwei Körper, welche einander wahrscheinlich stereoisomer sind. Sie erhielten von Hanriot und Richet[2]) die Namen: „Chloralose" und „Para-Chloralose", während Petit und Polonowski[3]) dieselben mit „α-" und „β-Chloralose" bezeichnen.

α-Chloralose

bildet Büschel feiner, weisser Nadeln von sehr bitterem Geschmack, welche bei 186° schmelzen und nicht reduzierend wirken. Dieselben sind wenig löslich in kaltem,

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 22, (1889) S. 1050.
[2]) Bull. d. la Soc. Ch. III, 11. 303. C. R. 116. 63. 117. 34.
[3]) Bull. d. la Soc. Ch. III, 11. 125.

leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Aether und Eisessig. In alkoholischer Lösung wurde

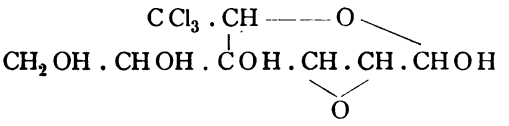
$$[\alpha]_D^{20^0} = + 19{,}4^0$$

gefunden. Naszierender Wasserstoff, Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind ohne Einwirkung. Die alkalische Lösung zersetzt sich beim Kochen erst nach längerer Zeit unter Bildung eines reduzierenden Körpers.

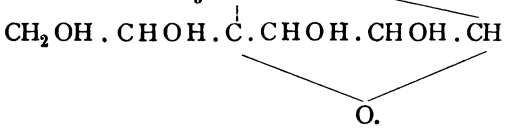
Durch verdünnte Säuren wird der Körper bei längerem Kochen in seine Komponenten zerlegt. Kaliumpermanganat oxydiert ihn zu einer in feinen, weissen Nadeln krystallisierenden Säure, als deren Zusammensetzung die Formel $C_7H_9Cl_3O_6$ gefunden wurde. Diese Säure schmilzt bei 125° und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer löslich.

α-Chloralose giebt ein krystallisierendes Tetracetat und Tetrabenzoat; ersteres schmilzt bei 145°, letzteres bei 138°.

Als Konstitutionsformeln für die α-Chloralose sind die beiden folgenden vorgeschlagen worden:



oder



Bei Annahme der Aldehydformel für Glukose wäre jedenfalls letztere vorzuziehen.

β-Chloralose

(Parachloralose) wird in weissen, dünnen, glänzenden, fettigen Blättchen erhalten. Sie ist unzersetzt sublimierbar und schmilzt bei 230°. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in heissem Wasser wenig löslich, leicht dagegen in

heissem Alkohol, Aether und Eisessig. Sie ist schwach rechtsdrehend und verändert die Fehling'sche Lösung nicht.

Durch siedende Säuren und Alkalien wird sie viel langsamer zersetzt, als die α-Verbindung. Alkoholisches Kali bildet Chlorkalium, ohne jedoch Glukose zu regenerieren.

Durch Permanganat wird der Körper ebenfalls oxydiert; es entsteht dabei eine Säure von der Zusammensetzung $C_7 H_9 Cl_3 O_6$, welche mit zwei Mol. Krystallwasser in feinen, weissen Nadeln krystallisiert. Diese Säure schmilzt bei 202°, wirkt reduzierend und löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser.

β-Chloralosetetrabenzoat ist amorph, das Tetracetat schmilzt bei 106° und siedet unter 25 mm Druck bei 250°.

Die β-Chloralose wird als stereoisomer mit der α-Chloralose betrachtet.[1])

Beim Eintragen von Glukose in eine Lösung von Chloralhydrat in konzentrierter Schwefelsäure erhielt S. Menier[2]) neben Chloralose Dichloralglukose vom Schmelzpunkt 225°, welche beständig gegen Säuren ist, sowie eine dritte Verbindung: Monochloralglukosan, Schmelzpunkt 225°. Die erstere Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6 H_{10} O_4 (OC_2 Cl_3)_2$, die letztere $C_6 H_9 O_4 (OC_2 Cl_3)$.

Arabino-Chloralose,

$C_7 H_9 O_5 Cl_3$.

Die Verbindung wurde in zwei Modifikationen von Hanriot[3]) durch Einwirkung von Salzsäure auf Arabinose und wasserfreies Chloral dargestellt.

α-Arabino-Chloralose

schmilzt bei 124°, löst sich ziemlich leicht in Wasser und

[1]) Bull. d. l. Soc. Chim. III 9. S. 947.
[2]) Compt. rend. 122. S. 142—144.
[3]) Compt. rend. 120. S. 153.

giebt mit Essigsäureanhydrid ein amorphes Acetat; α-Arabino-Chloralosedibenzoat schmilzt bei 138°.

β-Arabino-Chloralose

bildet weisse Krystalle, welche bei 183° schmelzen und im Vakuum unzersetzt destillieren. Sie sind schwer löslich in kaltem Wasser und Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Ligroïn. In wässriger Lösung ist $[\alpha]_D = -23{,}2°$. Das Triacetat und Dibenzoat sind krystallinisch; ersteres schmilzt bei 92°, letzeres bei 138°. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht eine Säure vom Schmelzpunkt 257°.

β-Arabino-Chloralose wirkt erregend auf das Rückenmark und hypnotisch auf die Gehirnzentren und zwar in höherem Grade als die entsprechende Glukoseverbindung.

Xyloso-Chloralose,

$C_7 H_9 O_5 Cl_3$,

wurde von Hanriot[1]) in gleicher Weise wie die Arabinose-Verbindung dargestellt, jedoch nur in einer Modifikation. Diese Verbindung schmilzt bei 132° und ist in Wasser schwer löslich. $[\alpha]_D = -13{,}6°$. Sie liefert ein schwer krystallisierendes Acetat und ein in Wasser schwer lösliches Dibenzoat.

Hanriot[2]) hat auch das Chloral mit Prunose kondensiert und dabei ein von den analogen Derivaten der Arabinose und Xylose verschiedenes Produkt erhalten.

Verbindungen der Zuckerarten mit Ketonen.

Während die Anwendung von verdünnter Salzsäure zur Kondensation der Zuckerarten mit Aldehyden versagte,

[1]) Compt. rend. 120, S. 153.
[2]) Chem. Ztg. 19, S. 456.

leistet sie ausgezeichnete Dienste, wo es sich um Darstellung von Verbindungen mit Ketonen handelt. Auffallenderweise ist jedoch die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte je nach der Art des angewendeten Zuckers verschieden. Während die Reaktion bei der Rhamnose ähnlich wie bei den Alkoholglykosiden verläuft, treten Arabinose, Fruktose und Glukose mit 2 Mol. des Ketons zusammen unter Verlust von 2 Mol. Wasser:

$$\underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} = \underset{\text{Aceton-rhamnosid.}}{C_9H_{16}O_5} + H_2O$$

$$\underset{\text{Arabinose}}{C_5H_{10}O_5} + 2\,\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} = \underset{\text{Arabinose-diaceton.}}{C_{11}H_{18}O_5} + 2\,H_2O$$

In ihrem Verhalten zeigen trotzdem alle vier Produkte nur wenig Unterschied. Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin werden nicht verändert; durch verdünnte Säuren werden die Ketonglykoside dagegen ausserordentlich leicht in die Komponenten gespalten. Ueber die Konstitution ist schon auf Seite 20 einiges mitgeteilt. Schiff[1]) hat ebenfalls Verbindungen von Zucker mit Ketonen dargestellt, seiner unzuverlässigen Angaben wegen sollen aber auch diese Körper hier nicht weiter berücksichtigt werden.

Acetonrhamnosid,

$C_9H_{16}O_5$.

Diese Ketonverbindung wird erhalten, wenn man feingepulverte, wasserfreie Rhamnose mit der zwanzigfachen Menge reinen, trockenen, etwa 0,2 pCt. Salzsäure enthaltenden Acetons etwa 10—15 Minuten stark schüttelt.[2])

Acetonrhamnosid bildet klare, ziemlich grosse, farblose Prismen, welche häufig sternförmig verwachsen sind. Es

[1]) Ann. der Ch. u. Pharm. 244 (1888), S. 19.

[2]) E. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

schmilzt bei 90 – 91° (unk.), sublimiert in geringer Menge schon unter 100° und lässt sich bei einem Druck von 1 mm. fast ohne Zersetzung destillieren. Die Verbindung schmeckt bitter und ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht, in Petroläther schwer löslich. Als spezifische Drehung wurde

$$[\alpha]_D^{20^0} = + 17{,}5^0.$$

gefunden.

Das reine Rhamnosid reduziert die Fehling'sche Lösung nicht, durch verdünnte wässerige Säuren wird es ausserordentlich leicht in Aceton und Rhamnose gespalten. Hefeninfus und Emulsin sind ohne Einwirkung auf den Körper.

Glukosediaceton,

$C_{12}H_{20}O_6$.

Da der Traubenzucker in Aceton fast unlöslich ist, so empfiehlt es sich an seiner Stelle das Acetal anzuwenden. Dieses braucht jedoch vorher nicht gereinigt zu werden.[1]) Es krystallisiert aus Aether in langen, feinen, farblosen Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 104°—105° schmelzen und sehr leicht sublimierbar sind. Durch verdünnte Säuren wird das Glukosid sehr leicht gespalten:

$$C_{12}H_{20}O_6 + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + 2C_3H_6O.$$

In Alkohol, Aceton, Chloroform und warmem Aether ist es leicht löslich, ebenso in 7 Teilen siedenden Wassers und 200 Teilen siedenden Petroläthers. Aus der wässerigen Lösung wird es durch starke Natronlauge gefällt. Die spezifische Drehung ist

$$[\alpha]_D^{20^0} = - 18{,}5^0.$$

Durch Hefeninfus und Emulsin wird es nicht angegriffen.

---

[1]) E. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

Fruktosediaceton,

$C_{12}H_{20}O_6$.

Diese Verbindung wird bei Zimmertemperatur erhalten, wenn Fruktose mit der fünfzehnfachen Menge reinen Acetons, welches 0,2 % Chlorwasserstoff enthält, kräftig geschüttelt wird, bis der grösste Teil des Zuckers gelöst ist.

Aus Aether wird das Glykosid in feinen, langen, glänzenden Nadeln, aus Wasser in etwas derberen Säulen, die oft sternförmig verwachsen sind, erhalten. Die wässerige Lösung wird durch starke Natronlauge gefällt.

Es schmeckt bitter und schmilzt bei 119°—120° (unk.).

$$[\alpha]_D^{20^0} = -161{,}4^0.$$

Fehling'sche Lösung und Phenylhydrazin sind ohne Einwirkung, verdünnte Säuren spalten es in die Komponenten.

Hefeninfus und Emulsin lassen es unverändert.

β-Fruktosediaceton

nennt E. Fischer[1]) eine mit dem Fruktosediaceton isomere Verbindung, welche zufällig gewonnen wurde. Es ist jedoch später nicht mehr gelungen die Bedingungen zu treffen, welche für die Bildung des Körpers erforderlich waren. Er krystallisiert wie die α-Verbindung in langen, prismatischen Krystallen, welche sich im allgemeinen jener Verbindung ähnlich verhalten. Er schmilzt dagegen bei 97° und hat für

$[\alpha]_D^{20^0}$ den Wert $-33{,}7^0$.

Durch verdünnte Salzsäure wird das Glykosid ebenfalls rasch gespalten, jedoch nicht durch Hefeninfus und Emulsin.

Arabinosediaceton,

$C_{11}H_{18}O_5$.

Aus der alkoholischen Lösung wird dieser Körper durch

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 1145.

Wasserzusatz in farblosen, starken Nadeln niedergeschlagen. Er entsteht wie die vorhergehende Verbindung in der Kälte bei kräftigem Schütteln. Bei 41,5—43° schmilzt er und destilliert in kleiner Menge erhitzt unzersetzt über.

Die kalt gesättigte, wässerige Lösung trübt sich beim Erhitzen und wird beim Erkalten wieder klar; in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther ist der Körper leicht löslich. Bemerkenswert ist, dass die Verbindung mit Wasserdämpfen in erheblicher Menge destillierbar ist. Die spezifische Drehung konnte nur in einer 3%igen Lösung untersucht werden; es wurde für

$$[\alpha]_D^{20^0} = +5{,}4^0$$

gefunden.

Durch verdünnte (0,1 %) Salzsäure wird die Verbindung rasch in Arabinose und Aceton zerlegt.

Hefeninfus und Emulsin bleiben ohne Einwirkung.

Verbindungen der Zuckerarten mit den Oxysäuren.

Da die Kondensation der Zuckerarten mit den Alkoholen so leicht von statten geht, war es wahrscheinlich, dass auch die Oxysäuren mit den Zuckern in diesem Sinne reagieren würden. E. Fischer[1]) hat dieses Verhalten zuerst an der Milchsäure geprüft und dabei auch wirklich eine glykosidartige Verbindung erhalten. Später haben E. Fischer und L. Beensch[2]) nachgewiesen, dass die Reaktion für Oxysäuren allgemeine Gültigkeit hat.

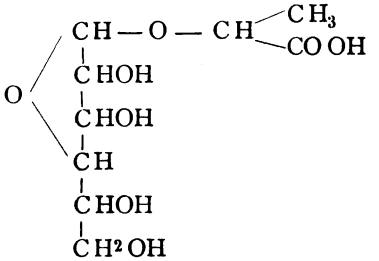
Von besonderem Interesse erschien es dabei, die hochwertigen Säuren der Zuckergruppe in dieser Hinsicht zu prüfen, um in dieser Weise direkt zu Derivaten der Di-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2400.
[2]) Ebenda 27 (1894), S. 2478.

saccharide zu gelangen. E. Fischer und Beensch[1]) haben nun in der That durch Kombination der Glukonsäure mit dem Traubenzucker und der Galaktose Verbindungen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{12}$ gewonnen, welche die grösste Aehnlichkeit mit der Maltobionsäure und der Laktobionsäure zeigen. Sie liefern bei der Hydrolyse neben Glukonsäure Traubenzucker resp. Galaktose. Die Verbindungen konnten nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden, deshalb war es nicht möglich, ihre Identität mit den oben genannten Säuren nachzuweisen. Wahrscheinlich besteht diese Identität nicht.

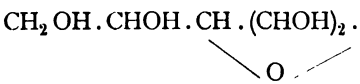
Obwohl E. Fischer[2]) anfangs für die Verbindung der Milchsäure mit der Glukose den Namen „Milchsäureglukosid" angewendet hat, schlagen E. Fischer und L. Beensch später die Namen „Glukosido-Glukonsäure", „Galaktasido-Glukonsäure" u. s. w. vor, weil es dadurch bequemer wird die Salze und andere Derivate zu bezeichnen. Für die ganze Klasse gebrauchen sie dann den Namen „Glykosidosäuren".

Die Struktur dieser Verbindungen lässt sich in Uebereinstimmung mit der der Alkoholglykoside wie folgt deuten:



Glukosidomilchsäure.

Glukosido-Glykolsäure,

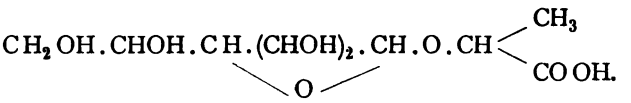


[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2478.

[2]) Ebenda 26 (1893), S. 2400.

Diese Verbindung[1]) entsteht, wenn Traubenzucker mit der doppelten Menge Glykolsäure auf dem Wasserbade zusammengeschmolzen und das erkaltete Gemisch mit Salzsäuregas gesättigt wird. Im frisch gefällten Zustande ist diese Glykosidosäure flockig und sehr hygroskopisch; nach dem Trocknen über Schwefelsäure bildet sie eine amorphe, harte Masse. Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert; durch verdünnte Säuren wird sie in Zucker und Glykolsäure gespalten. In Alkohol ist sie löslich, unlöslich aber in Aether.

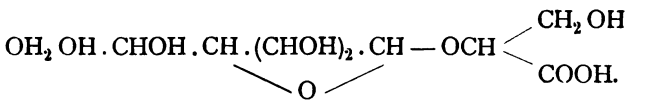
Glukosido-Milchsäure,



Diese Glykosidosäure hat E. Fischer in ähnlicher Weise dargestellt, wie die vorhergehende. Sie bildet ein weisses, lockeres, in frisch gefälltem Zustande hygroskopisches Pulver von säuerlichem Geschmack, leicht in Wasser und warmem Alkohol löslich, dagegen unlöslich in Aether. Die Fehling'sche Lösung wird fast gar nicht reduziert.

Beim Erwärmen mit 5 %iger Salzsäure wird die Säure in Milchsäure und Glukose gespalten.

Glukosido-Glycerinsäure,



Die Darstellung ist dieselbe wie die der Glukosidoglykolsäure, nur ist es hier empfehlenswert den Traubenzucker in der dreifachen Menge Glycerinsäure bei 100° zu lösen.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 2478.

Glukosido-Glukonsäure,

$C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von Traubenzucker in sirupförmiger Glukonsäure bei 40° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt.

Sie bildet ein hygroskopisches, farbloses, amorphes, säuerlich schmeckendes Pulver, welches teilweise aus dem Lakton der fraglichen Säure besteht. In Wasser ist es leicht, in absolutem Alkohol und Aether fast gar nicht löslich.

Wird die Glukosido-Glukonsäure mit 5 %iger Schwefelsäure eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so wird sie wahrscheinlich vollkommen in Glukose und Glukonsäure gespalten.

Die basischen Bleisalze sind in Wasser unlöslich, die neutralen Salze dagegen sehr leicht löslich. Das Kalksalz wird durch Bierhefe nicht vergohren und ebensowenig durch Invertin gespalten.

Die Glukosido-Glukonsäure wird für ein Isomeres der Maltobionsäure gehalten.

Galaktosido-Glukonsäure,

$C_6H_{11}O_6 . C_6H_{11}O_6$.

Diese Säure ensteht in ähnlicher Weise, wie die vorhergehende, nur ist hier Wasserzusatz nötig.

Die Galaktosido-Glukonsäure ist der entsprechenden Glukose-Verbindung zum Verwechseln ähnlich; bei der Hydrolyse liefert sie Glukonsäure und Galaktose.

Arabinosido-Glukonsäure,

$C_5H_9O_5 . C_6H_{11}O_6$.

Diese verhält sich wie die beiden vorhergehenden Säuren; sie ist aber schwerer zu reinigen, da sie durch Eisessig nicht in Flocken, sondern als zäher Sirup niedergeschlagen wird.

Anhangsweise seien hier noch die Glukose-Oxyoleinsäure und die Glukose-Gerbsäure erwähnt, deren Darstellung von der der vorher beschriebenen Verbindungen nicht unerheblich abweicht.

Glukose-Oxyoleïnsäure.

Den Sulfosäure-Ester dieser Verbindung haben Liechti und Suida[1]) durch Einwirkung von Glukose auf Oelsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure dargestellt. Sie fanden für diesen Ester die Zusammensetzung $C_{48} H_{96} O_{10} S_2$. In Wasser ist er löslich; beim Kochen mit Alkalien oder mit Wasser unter Druck zerfällt er in Glukose und Oxyoleinsulfosäure.

Glukose-Gerbsäure.

Bayer[2]) erhielt diese Säure durch Erhitzen von Glukose mit Tannin auf 100°. Glukose-Gerbsäure bildet eine feste, in Wasser und verdünnter Essigsäure lösliche Masse, welche beim Erwärmen mit Wasser wieder in Glukose und Gerbsäure gespalten wird.

Verbindungen der Zuckerarten mit stickstoffhaltigen Körpern.

Die zu dieser Klasse gehörigen Verbindungen unterscheiden sich von den vorher besprochenen hauptsächlich dadurch, dass die Bindung der Komponenten nicht durch Sauerstoff, sondern durch Stickstoff vermittelt wird.

Einige dieser Körper sind gegen kochende Säuren sehr beständig oder werden in komplizierter Weise zersetzt. Sie zeigen meist bitteren Geschmack.

Obwohl die Verbindungen mit Hydroxylamin und Hydrazin eigentlich auch zu dieser Körperklasse gehören, sollen

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 16, (1883) S. 2457.

[2]) Chem. Zeit. 14. 377.

dieselben hier nicht berücksichtigt werden, weil Hydroxylamin wie Phenylhydrazin mehr als allgemeine Zuckerreagentien zu betrachten sind.

Glukosamin,

$C_6H_{13}NO_5$.

Diese Verbindung entsteht nach Franchimont und Lobry de Bruyn[1]) wenn man Glukoseanhydrid in methylalkoholischem Ammoniak löst und die Flüssigkeit einige Wochen stehen lässt. Sie kann auch erhalten werden, wenn man eines der beiden Glukosepentacetate in aethylalkoholischem Ammoniak auflöst.

Glukosamin krystallisiert in kleinen, weissen, unbeständigen Nadeln. Bei kurzem Kochen mit $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure wird es in seine Komponenten gespalten. Unter dem Namen „Glukosamin" wurde früher fälschlich das Chitosamin beschrieben.

Galaktosamin,

$C_6H_{13}NO_5$.

Diese Verbindung wird nach Franchimont und Lobry de Bruyn in gleicher Weise wie das Glukosamin erhalten.

Galaktosamin ist sehr unbeständig und verliert schon beim Stehen seiner wässerigen Lösung Ammoniak.

Fruktosamin,

$C_6H_{13}NO_5$.

Der Körper bildet sich beim Stehen einer Lösung von Fruktose in methyl- oder auch in aethylalkoholischem Ammoniak.[1]) Es bildet sich hierbei gleichzeitig eine krystallisierte und eine amorphe Substanz.

Die amorphe Verbindung ist gegen kochende Schwefelsäure oder gegen Kjeldahl'sche Mischung sehr beständig,

[1]) Rec. trav. chim. 12, S. 286.

was vielleicht dadurch zu erklären ist, dass unter innerer Kondensation ein stickstoffhaltiger Kern gebildet wird. Das Fruktosamin ist wahrscheinlich identisch mit dem sog. Isoglukosamin, $C_6H_{11}(NH_2)O_5$, welches Fischer[1]) aus dem Osazon des Traubenzuckers durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig gewann.

Isoglukosamin,

$C_6H_{11}(NH_2)O_5$.

Fischer stellte diesen Körper durch Reduktion von Glukosazon mit Zinkstaub und Eisessig dar. Er bildet einen stark reduzierenden Sirup, der leicht in Alkohol, nicht aber in Aether löslich ist.

Das Chlorhydrat und das Sulfat bilden Sirupe, während mit Pikrinsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Platinchlorid gut krystallisierte Salze entstehen, welche sämtlich linksdrehend sind. Beim Behandeln mit salpetriger Säure wird das Isoglukosamin nicht in Glukose zurückverwandelt, sondern in die Fruktose übergeführt, wonach also die Formel wie folgt zu schreiben ist:

$$CH_2 . OH . (CHOH)_3 . CO . CH_2(NH_2).$$

Das saure Oxalat wird ebenfalls beim Behandeln seiner Lösung in Eiswasser mit Natriumnitrit in Fruktose übergeführt.[2])

Glukosanilid,

$C_6H_{12}O_5 = N . C_6H_5$.

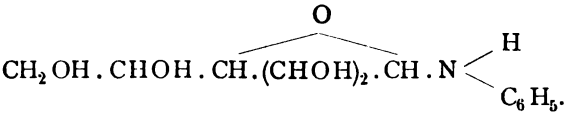
Diese Glukoseverbindung wurde zuerst von Schiff[3]) als amorphe Masse, später von Sorokin[4]) in krystallisiertem Zustande erhalten. Aus Alkohol krystallisiert sie in mikroskopischen, oft nur als feine Gallerte auftretenden, bei 147°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19 (1886) 1920.
[2]) Ebenda 20 (1887) 2569.
[3]) Ebenda 4 (1871) 908. A. 140. S. 123. 159. S. 36.
[4]) Ebenda 19 (1886) 513. 1320. R. 783. Journ. pr. Ch. 37. 391.

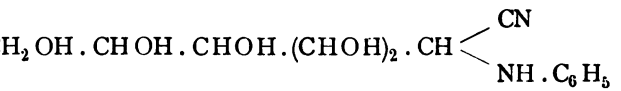
schmelzenden Nädelchen, die sich wenig in Wasser und kaltem Alkohol, gar nicht in Aether lösen.

Die wässerige Lösung wirkt schwach reduzierend und trübt sich beim Stehen. Durch verdünnte Salzsäure wird das Glukosid in Glukose und Anilin gespalten; Brom giebt Glukose und Tribromanilin; bei der Behandlung mit Salpetersäure entsteht Anilin, Oxalsäure und Zuckersäure; Salzsäure giebt Lävulinsäure; durch Einwirkung von Alkali entsteht in der Hitze Milchsäure. Benzoylchlorid wirkt zersetzend; bei Einwirkung von Essigsäure entsteht ein unbeständiges Acetat. Mit Blausäure bildet sich sehr glatt das Nitril der Anilido-Glukosekarbonsäure.

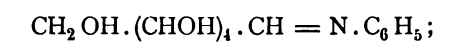
Nach Sorokin soll die Formel des Anilids wie folgt zu deuten sein:



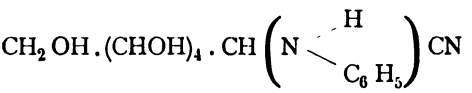
Hieraus soll nach Marchlewski[1]) das Nitril



entstehen, während Strauss[2]) die oben gegebene Schiff'sche Formel befürwortet, weil das Anilid nach Art aller echten Anilidverbindungen durch Salzsäure leicht zerlegt wird. Hiernach ist für das Nitril die folgende Formel anzunehmen:



Glukosanilid



Nitril der Anilido-Glukosekarbonsäure.

---

[1]) J. f. pr. Chem. II. 50. S. 95.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894) 1287.

Das Glukosanilid ist linksdrehend, für $[\alpha]_D$ in alkoholischer Lösung (90%) wurde $-44{,}15^0$ — $44{,}08^0$ gefunden und in absolut methylalkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -49{,}15^0$, $-48{,}32^0$.

Rhamnosanilid,

$C_6H_{12}O_4N \cdot C_6H_5$.

Diese Substanz ist von Rayman und Kruis[1]) in Form weisser Krystalle vom Schmelzpunkt 118° dargestellt worden. Sie löst sich in Alkohol, wenig in Aceton; den polarisierten Lichtstrahl dreht sie nach rechts.

Galaktosanilid,

$C_{12}H_{17}NO_5$.

Der Körper entsteht in gleicher Weise wie die analoge Glukoseverbindung. Er krystallisiert in kleinen Nadeln oder langen triklinen Prismen, welche in kaltem Wasser und Alkohol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich sind. Die alkoholische Lösung giebt für $[\alpha]_D = -31{,}33^0$ bis $-31{,}44^0$, während in metylalkoholischer Lösung $[\alpha]_D = -33{,}12^0$ gefunden wurde.

Galaktosanilid wirkt langsam reduzierend; es giebt mit Brom Galaktose und Tribromanilin. Mit heissen Alkalien entsteht Anilin, Milchsäure und andere Zersetzungsprodukte.[2])

Nach Strauss[3]) ist die Konstitution

$$CH_2OH(CHOH)_4 \cdot CH = NC_6H_5.$$

Mit Blausäure wird das Nitril der Anilido-Galaktosekarbonsäure gebildet.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 22 (1889).
[2]) Ebenda 19 (1886), 513; 20 (1887), R. 783; J. pr. II. 37. 291.
[3]) Ebenda 27 (1894), S. 1287.

Fruktosanilid,

$C_{12}H_{17}NO_5$.

Fruktosanilid wurde von Sorokin[1]) auf analoge Weise wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten.

Es krystallisiert in kleinen Nadeln oder rechteckigen Tafeln, welche bei 147° schmelzen und sich wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol lösen, in Aether dagegen unlöslich sind. Es ist linksdrehend, reagiert neutral und wirkt schwach reduzierend.

Mit Brom entsteht Fruktose und Tribromanilin. Mit Alkalien tritt unter Bildung von Milchsäure tiefere Zersetzung ein. Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure und mit Blausäure das Nitril der Anilido-Fruktosekarbonsäure.

Nach Strauss ist die Zusammensetzung wie folgt zu deuten:

$$CH_2OH . (CHOH)_3 . C = NC_6H_5 . CH_2OH.$$

Glukosotoluid,

$C_6H_{12}O_5 = N\text{-}C_7H_7$.

Während mit o-Toluidin bisher nur amorphe Produkte erhalten wurden, gelang es Sorokin[2]) mit p-Toluidin ein krystallisiertes Glukoso-p-Toluid darzustellen.

Es bildet dünne, bitter schmeckende Blättchen, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen bräunt es sich bei 80° und schmilzt bei 100°. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in Aether.

Durch Blausäure wird es nach Strauss[3]) in das Nitril der Toluidoglukosekarbonsäure übergeführt.

Galaktoso-p-Toluid,

$C_6H_{12}O_5 . N\text{-}C_7H_7$.

Die Galaktoso-Toluidverbindung wird auf dieselbe Weise

[1] Ber. d. d. Chem. Ges. 19. 513. J. pr. Chem. II. 37. 291.

[2]) J. pr. Chem. II. 37. 291.

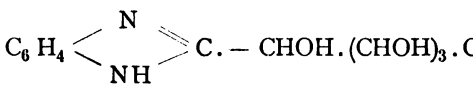
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 27. 1428.

gewonnen wie das Galaktosanilid und krystallisiert in gelblichen Nadeln, welche bei 139° schmelzen. Galaktoso-p-Toluid ist linksdrehend, in Alkohol wenig löslich.

Durch Blausäure wird es in das Nitril der Toluido-Galaktosekarbonsäure übergeführt.[1]) Mit o-Toluidin konnte Sorokin keine krystallisierte Verbindung erhalten.

Fruktoso-o-Toluid wurde in krystallisierter Form von Sorokin[2]) beobachtet; von Rayman und Kruis erhielten das p-Toluid der Rhamnose; beide Verbindungen sind jedoch nicht näher beschrieben.

Glukoso-o-Diamidobenzol,



Die Verbindung entsteht aus Traubenzucker und essigsaurem o-Diamidobenzol gleichzeitig mit ihrem Anhydrid nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{o-Diamidobenzol}}{C_6H_4(NH_2)_2} + \underset{\text{Traubenzucker}}{C_6H_{12}O_6} = H_2O + H_2 + \underset{\substack{\text{Glukoso-o-}\\ \text{Diamidobenzol}}}{C_{12}H_{16}N_2O_5}$$

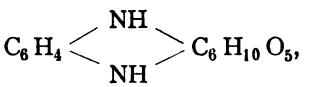
Die Rolle, welche hier der freiwerdende Wasserstoff spielt, ist noch nicht näher untersucht. Die Substanz bildet weisse, glänzende Nadeln oder Blättchen von schwach bitterem Geschmack, die sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether lösen. Glukoso-o-Diamidobenzol wirkt nicht reduzierend und ist gegen heisse Alkalien und Säuren sehr beständig. Das salzsaure Salz ist krystallisiert.[3]) Griess gab ihm die Formel:

---

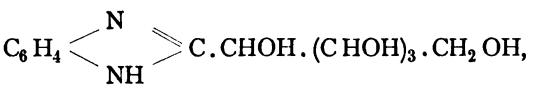
[1]) Strauss a. a. O.

[2]) a. a. O.

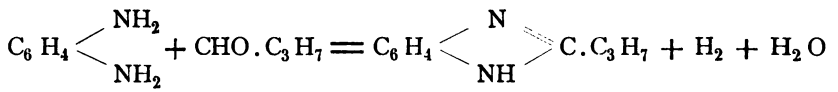
[3]) Griess und Harrow Bd. 20, S. 2205.



nach Hinsberg und Funke[1]) ist die Zusammensetzung jedoch wie folgt zu deuten:



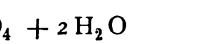
weil sie die Reaktion, nach welcher Glukoso-o-Diamidobenzol entsteht, als analog mit derjenigen betrachten, bei welcher sich die einfachen Aldehyde mit dem o-Diamidobenzol verbinden:



o-Diamidobenzol Isobutyl- = Isobutenylphenylenamidin.
aldehyd

Für diese Formel spricht jedenfalls die grosse Beständigkeit auch gegen Fehling'sche Lösung. Der freiwerdende Wasserstoff scheint hier einen Teil des Isobutylaldehyds zu Isobutylalkohol zu reduzieren.

Bei der Darstellung des Glukoso-o-Diamidobenzols krystallisiert aus der Mischung zuerst sein Anhydrid

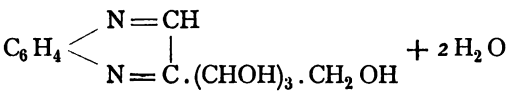


aus.

Das Anhydro-Glukoso-o-Diamidobenzol krystallisiert in weissen Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Es wirkt nicht reduzierend, ist eine schwache Base, leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löslich. Seine Konstitution ist durch die Formel:

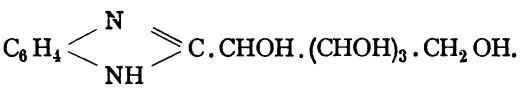
---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26, (1893), S. 3093.



zu deuten.

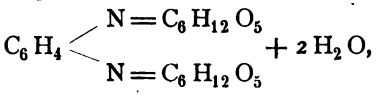
Galaktoso-o-Diamidobenzol,



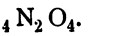
Diese Verbindung entsteht in der gleichen Weise wie das entsprechende Glukosederivat und ist diesem im chemischen Verhalten sehr ähnlich.[1])

Es krystallisiert in Warzen weisser, bitter schmeckender Nadeln, welche bei 246° schmelzen. Es löst sich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und wird durch Fehling'sche Lösung nicht verändert. Das Chlorhydrat und Bromhydrat sind krystallisiert.

Biglukoso-o-Diamidobenzol,



krystallisiert aus einer mit starkem Alkohol versetzten, konzentrierten, wässerigen Lösung von 2 Teilen Glukose und 1 Teil o-Diamidobenzol. Hierbei darf jedoch keine Säure zugegen sein.[2]) Der Körper bildet in kaltem Wasser leicht lösliche, in starkem Alkohol und Aether unlösliche, feine, weisse Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Er ist linksdrehend und lässt die Fehling'sche Lösung unverändert. Durch Säuren und Alkalien wird er in komplizierter Weise zersetzt. Beim Kochen mit Essigsäure entsteht eine nicht näher untersuchte Säure und Anhydro-Glukoso-o-Diamidobenzol,



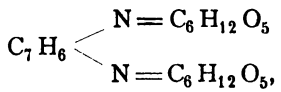
[1]) Griess und Harrow, Ber. d. d. Chem. Ges. 20 (1887), S. 3111.

[2]) Griess und Harrow, Ebenda S. 2205.

Glukoso-m- und p-Diamidotoluol,

Diese beiden Körper sind von Griess und Harrow[1]) durch Einwirkung von essigsaurem m- und p-Diamidotoluol auf Traubenzucker gewonnen worden. Sie krystallisieren in kleinen Wärzchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind und sehr bitter schmecken. Die hierher gehörigen Anhydride sind bisher nicht erhalten worden.

Biglukoso-m- und p-Diamidotoluol,



hat Hinsberg[2]) durch Erwärmen von 1 Mol. Traubenzucker mit einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 2 Mol. Diamidotoluol dargestellt. Nach Griess und Harrow entstehen diese Verbindungen auch in neutraler wässeriger Lösung auf Zusatz starken Alkohols. Biglukoso-m-Diamidotoluol krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weissen, seidenglänzenden Nadeln, die unter vorhergehender Bräunung bei 160° schmelzen. Es löst sich leicht in Wasser, nicht in starkem Alkohol und Aether. Durch verdünnte Säuren wird es beim Erwärmen in seine Komponenten zerlegt.

Glukoso-Amidoguanidin,

$$C_7 H_{16} N_4 O_5,$$

entsteht als salzsaures Salz aus Glukose und salzsaurem Amidoguanidin nach der Gleichung:

---

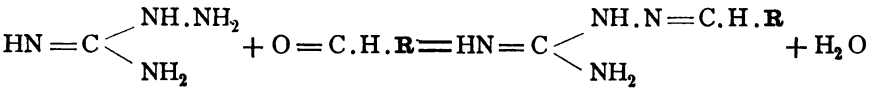
[1]) a. a. O.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 20 (1887), S. 495 und 1591.

$$C_6H_{12}O_6 + CN_4H_6.HCl = C_7H_{16}N_4O_5.HCl + H_2O$$ [1])

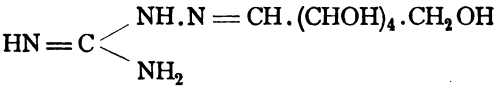
Glukose — Salzsäure-Amido-guanidin = Glukoso-Amido-guanidin

Die Reaktion ist der der einfachen Aldehyde analog.



Amidoguanidin — Aldehyd.

Die Formel des Glukoso-Amidoguanidins wäre also

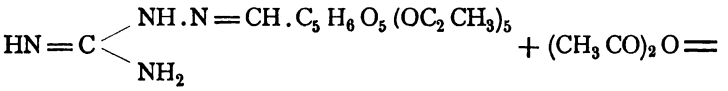


Das salzsaure Salz krystallisiert sehr schön in rhombischen Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser

$$C_7H_{16}O_5N_4.HCl + H_2O.$$

Das wasserfreie Salz schmilzt bei 165°, ist ziemlich hygroskopisch und löst sich in Wasser wie in Alkohol. Das Acetat, das neutrale Sulfat und das Nitrat sind auch krystallisiert, das saure Sulfat wurde nur als ein Sirup erhalten.

Wird das Glukoso-Amidoguanidinnitrat unter geeigneten Bedingungen mit essigsaurem Anhydrid behandelt, so treten sechs Acetylgruppen in das Molekül des Glukoso-Amidoguanidins ein. Fünf derselben sind an das Zuckermolekül gebunden, während das sechste unter Abspaltung eines Moleküls Wasser in den Guanidinkomplex eintritt:



[1]) Herzfeld und Wolff, Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie 43 (1893), S. 743. Wolff, Ebenda 44, S. 437. Ber. d. d. Chem. Ges. 27 (1894), S. 971.

$$=HN=C\begin{cases}NH.N=CH.C_5H_6O_5(C_2H_3O)_5\\NH.COCH_3\end{cases} + CH_3CO_2H.$$

$$HN=C\begin{cases}NH.N=CH.C_5H_6O_5(C_2H_3O)_5\\NH.COCH_3\end{cases} = HN.C.N.N=R \;\; N=C.CH_3$$

$+ H_2O.$

Diese Formel wurde von Wollf aufgestellt; sie bedarf aber der weiteren Bestätigung. Hiernach ist also das Produkt, welches bei der Acetylierung entsteht, als ein Derivat des Dicyans aufzufassen.

Durch Säuren werden fünf Acetylgruppen wieder abgespalten und es entsteht der Körper $C_9H_{16}N_4C_5$, welcher schön ausgebildete, rhombische, schwach süss schmeckende Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser bildet.

Galaktoso-Amidoguanidin,

$$C_7H_{16}N_4O_5.$$

Die Salze dieser Verbindung können in analoger Weise wie bei dem Glukoso-Amidoguanidin erhalten werden.[1]) Das salzsaure Salz,

$$C_7H_{16}N_4O_5.HCl + {}^1/_2H_2O,$$

bildet schön ausgebildete rhombische Krystalle, welche $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten. Die absolut-alkoholische Lösung ist linksdrehend, während man aus Wasser rechtsdrehende Krystalle erhält. Das Sulfat,

$$(C_7H_{16}N_4O_5)_2.H_2SO_4 + 3H_2O,$$

bildet ebenfalls schöne rhombische Krystalle, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich, in Aether unlöslich sind.

Milchzucker-Amidoguanidin

wurde wie die vorige Verbindung von H. Wolff in Form

[1]) H. Wolff, Ber. d. d. Chem. Ges. 28 (1895), S. 2613.

des schwefelsauren und salpetersauren Salzes dargestellt. Das schwefelsaure Salz hat die Zusammensetzung:

$$(C_{12}H_{22}O_{10}.CN_4H_4)_2.H_2SO_4 + 7H_2O.$$

Das Nitrat krystallisiert ohne Krystallwasser, besitzt die Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{10}.CN_4H_4.HNO_3$ und schmilzt bei ca. 200° unter Bräunung und Zersetzung.

Die aus der Lösung der Sulfate der beschriebenen Verbindungen mittelst Barythydrat freigemachten Basen reagieren stark alkalisch, färben sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator gelb und trocknen zu amorphen Massen ein.

Bei der Acetylierung der Verbindungen des Amidoguanidins mit Galaktose und Milchzucker konnten keine fassbaren Produkte erhalten werden.

Arabinoso-Amidoguanidin,

$$HN=C\begin{matrix}\diagup NH-N=CH.(CHOH)_3CH_2OH,\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

wurde von Radenhausen[1]) in Form des Nitrats aus Arabinose und Amidoguanidinnitrat dargestellt. Es krystallisiert in weissen, bei 125° schmelzenden Nädelchen, welche leicht in Wasser, schwer in Alkohol und gar nicht in Aether löslich sind.

Glukoso-γ-Diamidobenzoesäure,

$$C_6H_3.(COOH)\begin{matrix}\diagup N\\ \diagdown NH\end{matrix}\!\!>C.CHOH.(CHOH)_3CH_2OH,$$

bildet sich aus Glukose und γ-Diamidobenzoesäure.[2]) Sie krystallisiert in länglichen, silberglänzenden, geschmacklosen Blättchen, welche nicht sauer reagieren und nicht

[1]) Zeitschr. f. Rübenz. Bd. 44, S. 768.

[2]) Griess und Harrow, Ber. d. d. Chem. Ges. 20, S. 2205.

reduzierend wirken. Die Verbindung ist schwer löslich in heissem Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. Im Einklang mit ihrem Charakter als Amidosäure verbindet sie sich sowohl mit Basen wie mit Säuren. Gegen kochende Alkalien und Säuren verhält sie sich sehr beständig.

Die oben gegebene Formel steht in Uebereinstimmung mit der von Hinsberg und Funcke für Glukoso-o-Diamidobenzol gegebenen.

Galaktoso-γ-Diamidobenzoesäure,

$$C_6H_3(COOH)\begin{matrix} \diagup N \diagdown \\ \diagdown NH \diagup \end{matrix} C.CHOH.(CHOH)_3CH_2OH + H_2O,$$

entsteht in der gleichen Weise wie die vorher beschriebene Verbindung und verhält sich derselben in jeder Hinsicht sehr ähnlich. Sie krystallisiert in weissen Nadeln, welche ihr Krystallwasser bei 110° verlieren.[1])

[1]) Griess und Harrow, a. a. O.

Zweiter Teil.

Die Pflanzenglykoside.

Bei der Behandlung der künstlichen Glykoside habe ich dieselben nach ihrer chemischen Zusammensetzung geordnet. Es war dies leicht möglich, weil man von den erwähnten Verbindungen nicht nur die empirischen Formeln kennt, sondern weil auch von fast allen die chemische Struktur genau aufgeklärt ist.

Ganz anders verhielte es sich jedoch, wenn man versuchte, eine derartige Klassifikation für die Pflanzenglykoside einzuführen, denn die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der meisten der hierzu gehörigen Körper ist so lückenhaft, dass man auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen würde. Aber selbst im Falle unsere Kenntnis der Pflanzenglykoside eine vollständigere wäre, so würde ich doch die Einteilung nach der chemischen Zusammensetzung nicht vorziehen, vielmehr die hier benutzte Klassifikation nach dem natürlichen Pflanzensystem beibehalten. In der Wirklichkeit wird man durch die Anwendung beider Prinzipien zu wesentlichen Unterschieden in der Klassifikation nicht gelangen, da die eingehenden phytochemischen Untersuchungen der letzten Jahre das Vorhandensein enger Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und natürlicher Verwandtschaft der Pflanzen auf's deutlichste erwiesen haben.

Für diesen Satz immer neue Beweise zu liefern, die Anzahl der Beispiele stetig zu vermehren, wird die Aufgabe derjenigen Chemiker sein, welche die Pflanzenanalyse zu einem speziellen Gegenstande ihrer Studien machen. Da nun erfreulicher Weise die Zahl der Phytochemiker in jüngster Zeit erheblich zugenommen hat, sollte man sich nunmehr auch mehr als bisher der Lösung rein theoretischer Fragen auf dem Gebiete der Pflanzenchemie widmen. Man sollte die Pflanzenanalyse nicht nur aus dem rein praktischen Grunde betreiben, diesen oder jenen für Medizin oder Technik nützlichen Körper aufzufinden, man sollte vielmehr seine Ziele auch auf die Ansammlung neuer Thatsachen richten, zum Beweise des schon von Rochleder ausgesprochenen Gedankens: „Die Verwandtschaft der Pflanzen ist bedingt durch das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Körper von gleicher chemischer Natur."

Wollte man indessen in dieser Monographie nach Beweisen für obigen Satz suchen, so dürfte dies nur schwierig gelingen. Die Ursache hierfür beruht auf dem Umstande, dass hier das Zusammenbringen verschiedener Pflanzenstoffe auf Grund gewisser, diesen allgemein angehörigen chemischen Eigenschaften, wie Glykosidnatur, Alkaloïdnatur, Säurecharakter u. s. w. in phytochemischer Hinsicht ohne Zweifel irrationel ist. Bei der Beschreibung der chemischen Bestandteile der Pflanzen soll nicht von einer Monographie der Alkaloide, Glykoside, Bitterstoffe, Pflanzensäuren u. s. w., wie das bisher üblich ist, die Rede sein, sondern man muss diejenigen Verbindungen zusammenbringen, welche einer und derselben natürlichen Pflanzengruppe angehören. Der wahre Phytochemiker muss beispielsweise bestrebt sein, eine chemische Monographie der Papilionaceen, der Solaneen, der Cruciferen, der Rubiaceen u. s. w. aufzustellen; erst dann wird der angedeutete Zusammenhang zwischen chemischen, morphologischen und anatomischen Eigenschaften in richtigem Lichte erscheinen. Es würde alsdann die Phytochemie mehr

als eine selbständige Wissenschaft hervortreten, und die Lücken, welche einem phytochemischen Systeme noch in grosser Menge anhaften, würden deutlicher kennbar werden.

Man behauptet im allgemeinen, dass die Uebereinstimmung, welche in der chemischen Zusammensetzung von einander morphologisch nahestehenden Pflanzen beobachtet wird, eine mehr zufällige ist; besonders von botanischer Seite wird der Wert, welchen die chemische Besprechung einer Pflanze für ihre Stellung im natürlichen Pflanzensystem haben kann, völlig verkannt. Man braucht sich indessen hierüber nicht zu wundern, denn die Wahrnehmungen, auf Grund deren sich der Phytochemiker seine Ueberzeugung gebildet hat, stehen so vereinzelt da, dass ohne theoretische Betrachtungen die Anhaltspunkte, welche zur näheren Begründung eines phytochemischen Systems dienen sollen, so gering an Zahl sind, dass es kaum möglich erscheint, dem nicht ganz Eingeweihten die Ueberzeugung von der Richtigkeit des oben angedeuteten Zusammenhanges aufzuzwingen. Das zur Verfügung stehende analytische Material genügt aber schon, um theoretische Gründe zu unterstützen, welche uns das Recht geben, den oben ausgesprochenen Satz zu befürworten. Wenn wir dem Ursprung der Pflanzenkörper etwas näher treten, dann erkennen wir in dem Protoplasma die eigentliche Bildungsstelle sämtlicher Bestandteile, welche zum Aufbau der Pflanze dienen. Im Protoplasma liegt der Ausgangspunkt aller Erscheinungen, d. h. bei einer Aenderung der äusserlichen Formen oder der morphologischen Eigenschaften muss die Funktion des Protoplasmas geändert sein, wodurch wiederum eine Modifikation der durch den Stoffwechsel gebildeten chemischen Verbindungen veranlasst werden muss. Der Zusammenhang zwischen der Aenderung der Form und der chemischen Zusammensetzung ist logisch so natürlich, dass es uns wundern müsste, wenn dieselbe in Wirklichkeit nicht bestände. Wir sehen weiter bei den verschiedenen Formen der Pflanzen den Uebergang so allmählich eintreten, dass ein genetischer Zusammenhang

kaum zu verkennen ist, und da diese kleinen Aenderungen notwendig durch Modifikationen der Protoplasmawirkung bedingt sind, hat man also Grund anzunehmen, dass auch eine allmähliche Aenderung des Chemismus stattfindet. Ebensowenig wie wir in den Formen sprungweise Verschiedenheiten wahrnehmen, ebensowenig ist anzunehmen, dass in der chemischen Zusammensetzung unregelmässige Aenderungen eingetreten sind. Das „natura non facit saltus" hat gleichen Wert für die chemische Zusammensetzung wie für die morphologischen Eigenschaften der Pflanzen und Pflanzenteile.

Es ist klar, dass man zum Vergleich der chemischen Eigenschaften von einander nahe stehenden Pflanzen nicht nur einen bestimmten Körper ins Auge fassen muss, sondern die Gesamtheit der Pflanzenstoffe in ihren Eigenschaften neben einander stellen soll. Man soll auch die Verbindungen, welche neben den meist charakterisierten Bestandteilen vorkommen, zum Vergleiche heranziehen. Es kommt ja bekanntlich oft vor, dass zwei verschiedene Pflanzen qualitativ in Bezug auf zwei oder mehr Bestandteile gleich zusammengesetzt sind, aber quantitativ einander fern stehen, also in der Weise, dass bei einer Pflanze dieser, bei der anderen jener Pflanzenkörper in grösserer Menge hervortritt. Wenn aber auch durch zufällige Umstände der Gehalt an einem der charakteristischen Bestandteile bis auf ein nicht mehr nachweisbares Minimum geschwunden ist, so dass bei einer oberflächlichen Betrachtung der Eindruck entsteht, als ob die beiden Pflanzen chemisch grundverschieden seien, so kann man hieraus einen Rückschluss auf chemische Verwandtschaftslosigkeit noch nicht ziehen. Der betreffende Pflanzenkörper wird entweder als Zwischenprodukt oder als Endprodukt des Stoffwechsels zu betrachten sein, und man kann annehmen, dass in den soeben geschilderten Fällen ein mit dem verschwundenen Körper in sehr nahem genetischen Zusammenhange stehender Bestandteil an dessen Stelle getreten ist. Interessant ist in

dieser Hinsicht die Beobachtung Reinemann's, dass die Piperin enthaltenden Pflanzen aus der Familie der Piperaceae kein Cubebin (Methystin, Ottoxin) enthalten und dass umgekehrt, solche, welche die letztbezeichneten stickstofffreien Verbindungen führen, frei von Piperin sind, mit Ausnahme von *Piper Lowong* Bl., welche Art Piperin neben Pseudocubebin enthält, und somit eine Uebergangsform zwischen beiden Gruppen bildet. Ein zweites Beispiel möchte ich aus einer Abhandlung eines der bekanntesten Phytochemiker unserer Zeit, Kunz Krause, heranziehen. Es handelt sich um *Fabiana imbricata.* Diese Pflanze, welche zur Familie der Solanaceen gehört, hat in ihren äusseren Formen viele der charakteristischen Merkmale der Familie verloren, Kunz Krause bemerkt indessen: „Trotz dieser äusserlichen Differenzierung und trotz des Mangels eines der Mehrzahl ihrer Verwandten eigentümlichen Alkaloides hat sie ihre spezifischen Familiencharaktere beibehalten, und zwar nicht allein in botanischer Hinsicht, sondern auch, und was mir ganz besonders bemerkenswert erscheint, hinsichtlich der von ihr erzeugten Pflanzenstoffe: die für verschiedene Arten der Gattung *Atropa* charakteristische Chrysatropasäure findet sich in der *Fabiana imbricata* wieder."

Ich will meine Betrachtungen hier schliessen, da ich damit meine Ansicht über die rationellste Klassifikation der Pflanzenkörper genügend begründet zu haben glaube. Ich hoffe nur, dass uns die phytochemische Forschung in der Zukunft brauchbares Material liefern wird, um den endgiltigen Beweis für den oben ausgesprochenen Satz über den Zusammenhang zwischen chemischen und morphologischen Eigenschaften der Pflanzen liefern zu können.

Pinaceae.

Wir kennen zur Zeit fünf mehr oder weniger charakterisierte Glykoside, welche in dieser Pflanzenfamilie vorkommen. Coniferin, Piceïn, Pinipikrin, Glykolignose und Thujin.

Coniferin,

$C_{16}H_{22}O_8$

wurde zuerst unter dem Namen Laricin[1]) als ein Glykosid beschrieben, welches im Cambrialsaft von *Larix europaea* entdeckt war. Nachdem sein Vorkommen auch in verschiedenen *Abies*-Arten festgestellt worden war, wurde es Abietin genannt; später legte ihm Kubel,[2]) der es zuerst rein darstellte und chemisch untersuchte den Namen Coniferin bei.

Das Coniferin ist ein Bestandteil sämtlicher Coniferen und ist ausserdem in den verholzten Geweben der Zuckerrübe,[3]) im Spargel[4]) sowie in der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*) aufgefunden worden.

Darstellung: Da das Coniferin vorwiegend zur Zeit der Holzbildung vorkommt, werden im Frühjahr und zu Anfang des Sommers frisch gefällte Stämme von *Abies excelsa,*

[1]) Hartig, Jahrb. f. Förster 1861. 1. S. 263.
[2]) Journ. f. pr. Chem. 97. S. 243.
[3]) Lippmann, Ber. d. d. Chem. Ges. 1883. S. 44.
[4]) Ders. Ber. d. d. Chem. Ges. 1885. S. 3335.

Abies pectinata, Pinus strobus, Larix europaea u. a. Coniferen in Stücke zersägt, worauf nach Entfernung der Rinde durch Abschaben mittelst Glasscherben der Cambialsaft gewonnen wird. Nach Entfernen der Eiweisssubstanzen durch Aufkochen und Filtrieren wird der Saft auf etwa ein Fünftel seines ursprünglichen Volumens eingedampft und zur Krystallisation hingestellt. Die anfangs braun gefärbten Krystalle werden durch Umkrystallisieren gereinigt, oder es wird ihre wässerige Lösung vorher mit Bleizucker und Ammoniak von den harzigen und färbenden Verunreinigungen befreit.

Coniferin bildet atlasglänzende, weisse, scharf zugespitzte, bei 185° (unkorr.) schmelzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack. Die Krystalle verwittern allmählich beim Stehen an der Luft und werden durch Erhitzen auf 100° ganz wasserfrei. In kaltem Wasser ist das Coniferin schwer löslich (0,51 wasserfreies Coniferin in 100 Teilen kaltem Wasser), reichlich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich dagegen in Aether. Für die wasserfreie Verbindung ist in 0,6prozentiger wässeriger Lösung $[\alpha]_D^{20^0} = -66{,}90^0$.

Die Coniferinlösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt und durch neutrales oder basisches essigsaures Blei nicht gefällt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich Coniferin mit dunkelvioletter, allmählich in rot übergehender Farbe; mit Phenol und konzentrierter Salzsäure befeuchtet giebt es unter dem Einfluss des Lichtes eine intensiv blaue Färbung. Die blaue Farbe, welche entsteht, wenn Fichtenholz mit konzentrierter Salzsäure und Phenol behandelt wird, ist durch die Anwesenheit des Coniferins bedingt. Mit konzentrierter Salzsäure für sich erwärmt, färbt sich Coniferin ebenfalls blau.[1]) Coniferin färbt die Salzsäure-Phloroglucinlösung tiefrot. Mit der Molisch'schen Lösung giebt Coniferin eine schön blaue Farbe. (Die Lösung wird dargestellt, indem man eine 20prozentige Thymollösung in

[1]) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. phys. Chem. 72. S. 368.

absolutem Alkohol mit so viel Wasser versetzt, dass sich kein Thymol mehr ausscheidet, worauf man festes Kaliumchlorat im Ueberschuss zusetzt. Nach einigen Stunden wird filtriert.)

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entstehen neben Glukose nur harzartige Körper.

Wird das Coniferin bei 25—36° während mehrerer (6—8) Tage der Einwirkung des Emulsins ausgesetzt, so wird es in Coniferylalkohol und Glukose gespalten:[1])

$$\underset{\text{Coniferin}}{C_{16}H_{22}O_8} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Coniferylalkohol.}}{C_{10}H_{12}O_3}$$

Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäurelösung in der Kälte geht das Coniferin in Glykovanillin über $C_{14}H_{18}O_8 + H_2O$. Bei Behandlung mit Chromsäuremischung entsteht Vanillin $C_8H_8O_3$. Kaliumpermanganat bildet Glykovanillinsäure $C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$.

Wird Coniferin in schwacher alkalischer Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so erhält man Eugenol durch die Reduktion des Coniferylalkohols.[2])

$$C_{10}H_{12}O_3 - O = C_{10}H_{12}O_2.$$

Bei dieser Reaktion scheint als Zwischenprodukt ein Glykosid des Eugenols aufzutreten.

Mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, bildet das Coniferin nach mehreren Stunden ein Tetracetylconiferin: $C_{16}H_{18}(C_2H_3O)_4O_8$.

Das krystallinische Produkt erweicht bei 90° und schmilzt vollständig bei 125—126°.

Coniferylalkohol,[3]) $C_{10}H_{12}O_3$, das Spaltungsprodukt des Coniferins, bildet farblose Prismen vom Schmelzpunkt

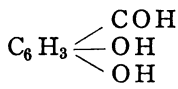
[1]) Tiemann und Haarmann, Ber. d. d. Chem. Ges. 7 (1874), S. 608.

[2]) Arch. d. Pharm. 1888, S. 705. Ann. d. Chem. e Farmac. 1888, S. 278.

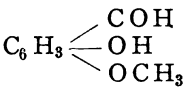
[3]) Ber. d. d. Chem. Ges. 7 (1874), S. 611; 8 (1875), S. 1132; 11 (1878), S. 672.

73—74°. Die Krystalle sind leicht löslich in Aether, etwas weniger in Alkohol, schwer in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem, löslich in Alkalien. Durch verdünnte Säuren wird der Coniferylalkohol sofort in ein amorphes, isomeres Produkt übergeführt, das sich durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol vom krystallisierten Produkt unterscheidet.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch giebt der Coniferylalkohol Vanillin und Essigsäure resp. Acetaldehyd. Vanillin wird durch Salzsäure bei höherer Temperatur und unter Druck in Chlormethyl und Protocatechualdehyd:

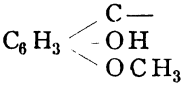


zerlegt und dadurch als Methylprotocatechualdehyd:

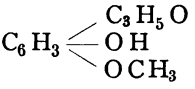


charakterisiert.

Da das Coniferinspaltungsprodukt, der Coniferylalkohol, bei der Oxydation in Vanillin übergeht, so muss in demselben ein Vanillinrest:

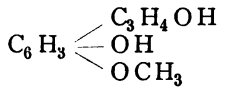


angenommen werden; die übrigen, das Molekül dieser Verbindung zusammensetzenden Elemente (C_3H_5O) können nur mit dem C dieses Vanillinrestes verbunden, in einer Seitenkette vorhanden sein, und zwar so, dass die sich aus dieser Betrachtung ergebende Konstitutionsformel des Coniferinspaltungsproduktes die folgende Gestalt annimmt:



Die die Seitenkette des Coniferinspaltungsproduktes zusammensetzenden Elemente C_3H_5O können entweder als

Ketonrest, als Aldehydrest oder als Alkoholrest vorhanden sein. Das Spaltungsprodukt zeigt aber weder in seinen Eigenschaften noch in seinen Umsetzungen die für keton- oder aldehydartige Verbindungen charakteristischen Merkmale. Es bleibt somit nur die Möglichkeit übrig, die Verbindung als eine alkoholische aufzufassen und die Zusammensetzung durch folgende Formel näher zu deuten:

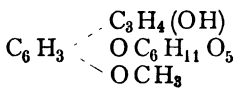


Coniferyalalkohol.

Der Alkoholrest ist dann als ein Propylenrest zu betrachten, welcher häufig in Verbindung mit dem Benzolrest C_6H_5 vorkommt. Die meisten sich von dem Phenylpropylen ableitenden Körper zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich sehr leicht polymerisieren und dass sie bei Oxydation der Seitenkette neben Säuren auch grössere Mengen von Aldehyden liefern. In dieser Beziehung verhält sich auch der Coniferylalkohol ganz analog den bekannten Abkömmlingen des Phenylpropylens. Derselbe giebt schon bei längerem Aufbewahren polymere Verbindungen und liefert bei der Oxydation die aldehydartige Verbindung Vanillin. Das chemische Verhalten des Coniferylalkohols ist ganz in Uebereinstimmung mit der oben gegebenen Konstitutionsformel, der Körper ist somit als ein aromatischer Alkohol charakterisiert, welcher zugleich ein Phenol ist.

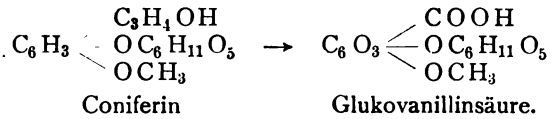
Konstitution des Coniferins.

Da nun das Coniferin selbst als eine ätherartige Verbindung aufgefasst werden kann, so ergiebt sich als Konstitutionsformel für dasselbe:



Coniferin.

Dass der Zuckerrest im Molekül des Coniferyalalkohols wirklich an das Phenol OH gebunden ist, ergiebt sich aus der Bildung von Glukovanillinsäure bei der Oxydation des Coniferins.



Coniferin Glukovanillinsäure.

Vom Coniferin abgeleitete Glykoside.

Glukovanillinsäure,[1])

$C_{14}H_{18}O_9 + H_2O$,

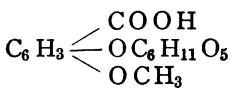
wird gebildet bei der Oxydation des Coniferins mit Kaliumpermanganat. Die in feinen Nadeln krystallisierende Verbindung verliert ihr Krystallwasser bei 100°, schmilzt bei 211—212° (unk.) und sublimiert bei höherer Temperatur unter teilweiser Zersetzung. In kaltem Wasser ist die Glukovanillinsäure schwer löslich, leichter in heissem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend und reagieren stark sauer.

Wird die wässerige Lösung mit Ammoniak neutralisiert, so giebt die neutrale Flüssigkeit selbst bei starker Verdünnung mit Bleizucker einen weissen, dichten Niederschlag des Bleisalzes, aus welchem sich die freie Säure wieder leicht rein darstellen lässt. Die alkalische Kupferlösung wird erst nach dem Erhitzen mit verdünnten Säuren reduziert. Wird die Lösung der Glukovanillinsäure der Einwirkung von Emulsin ausgesetzt oder mit verdünnten Mineralsäuren erhitzt, so wird die Säure gespalten in Traubenzucker und Vanillinsäure:

$$C_{14}H_{18}O_9 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_4.$$

Die Konstitution der Glukovanillinsäure ist nur durch folgende Formel zu deuten:

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 8 (1875), S. 516; 18 (1885), S. 1595.



Glukovanillinsäure.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht Tetraacetylglukovanillinsäure.

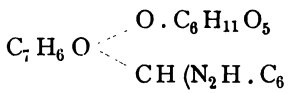
Glukovanillin,[1])

$C_{14}H_{18}O_8 + 2H_2O$

ist der Aldehyd der vorherbeschriebenen Verbindung und wird durch vorsichtige Oxydation des Coniferins mit Chromsäure gewonnen. In kleinen Mengen entsteht der Körper als Nebenprodukt bei der Darstellung der Glukovanillinsäure. Er bildet weisse Krystallnadeln, welche bei 192° schmelzen; er ist linksdrehend. Das Glykovanillin enthält noch eine Aldehydgruppe; mit Natrumbisulfit entsteht nämlich eine krystallisierte, mit Anilin und Toluidin eine amorphe Verbindung. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Glukovanillin mit gelber Farbe gelöst. Durch verdünnte Mineralsäuren sowie durch Emulsin wird es leicht gespalten in Traubenzucker und Vanillin:

$$C_{14}H_{18}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_8H_8O_3.$$

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Glukovanillinsäure über. Mit Phenylhydrazin giebt das Glukovanillin eine undeutlich krystallisierte Verbindung,



welche bei 195° schmilzt. Emulsin spaltet die Verbindung in das Phenylhydrazinderivat des Vanillins und Traubenzucker. Rosanilinschweflige Säure und schwach alkalische p-Diazobenzolsulfosäure werden allmählich rot bis rotviollet gefärbt.

[1]) Haarmann und Reimer, Chem. Zeit. 8, S. 1233.

Mit Hydroxylamin entsteht das in feinen Nadeln krystallisierende, bei 152° schmelzende Glukovanillinaldoxim, welches durch Emulsin in Traubenzucker und Vanillinaldoxim zerlegt wird. Mit Anilin entsteht eine nicht krystallisierende Verbindung.

Glukovanillylalkohol,[1]

$C_{14}H_{20}O_8 + H_2O$,

wird aus dem Glukovanillin durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten. In Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, sie krystallisiert daraus in feinen Nadeln, welche die Polarisationsebene nach links drehen und bei ungefähr 120° schmelzen. Es löst sich ebenfalls leicht in Wasser, nicht in Aether. In Alkoholäther ist Glukovanillylalkohol etwas löslich, jedoch leicht löslich in Gegenwart von Traubenzucker. Mit konzentrieter Schwefelsäure entsteht eine rotviolette Lösung. Emulsin spaltet den Glukovanillylalkohol in Traubenzucker und Vanillylalkohol. Phenol und starke Salzsäure bewirken eine nussfarbige Trübung.

Glukoferulaaldehyd,[2]

$C_{16}H_{20}O_8 + 2\,H_2O$,

entsteht aus Glukovanillin durch Kondensation mit Acetaldehyd in schwach alkalischer Lösung und krystallisiert in hellgelben Nadeln, die bei 200—202° schmelzen. Der Körper ist leicht löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Mit p-Diazobenzolsulfonsäure und Natriumamalgam giebt er die für Aldehyde charakteristische hochrote Farbenreaktion. Durch Emulsin wird er in Glukose und Ferulaaldehyd gespalten. Mit Phenylhydrazin giebt der Glukoferulaaldehyd ein Phenylhydrazinderivat, $C_{22}H_{26}N_2O_7$, welches sich als gelatinöse, weisse Masse abscheidet, beim Trocknen eine

[1]) Tiemann, Ber. d. d. Chem. Ges. 18 (1885), S. 1595.

[2]) Derselbe, ebenda 8 (1875), S. 3481.

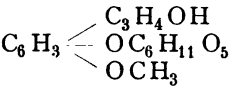
gelbe Farbe annimmt und alsdann bei 212° schmilzt. Mit Hydroxylamin entsteht das Aldoxim, $C_{16}H_{21}NO_8$, in Form weisser, bei 163° schmelzender Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Glukoferulasäuremethylketon,[1])

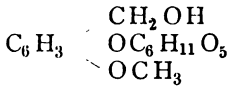
$$C_{17}H_{22}O_8 + {}_2H_2O,$$

wird in gleicher Weise wie die vorhergehende Verbindung durch Kondensation von Glukovanillin mit Aceton dargestellt und krystallisiert ebenfalls in hellgelben Nadeln. Der Körper schmilzt bei 207°; er ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich. Mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin giebt er keine Verbindungen, zerfällt aber mit Emulsin in Glukose und Ferulasäuremethylketon.

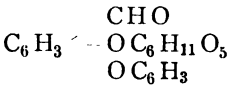
Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen hier beschriebenen Glykosiden erhellt aus folgender Zusammenstellung der Konstitutionsformeln:



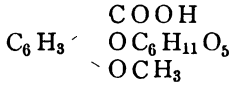
Glukoconiferylalkohol
= Coniferin



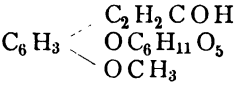
Glukovanillylalkohol



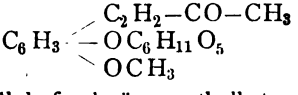
Glukovanillin



Glukovanillinsäure



Glukoferulaaldehyd



Glukoferulasäuremethylketon.

[1]) Tiemann, l. c.

Thujin,

$C_{20}H_{22}O_{12}$.

Thujin[1]) kommt neben Thujigenin in den grünen Theilen von *Thuja occidentalis* L. vor.

Darstellung: Das Laub wird mit Alkohol ausgezogen, worauf man den nach dem Abdestillieren des letzteren bleibenden Rückstand mit Wasser mischt und filtriert. Mit Bleizucker wird alsdann das Thujin und mit Bleiessig das Thujigenin gefällt. Den durch Bleizucker hervorgerufenen Niederschlag zerlegt man unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, filtriert und verdunstet nach dem Verjagen des H_2S im Vacuum.

Thujin bildet citronengelbe, mikroskopische, vierseitige Tafeln, leicht löslich in Alkohol, kaum in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser.

Durch längeres Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Glukose und Thujetin

$$\underset{\text{Thujin}}{C_{20}H_{22}O_{12}} + 2H_2O = \underset{\text{Thujetin.}}{C_{14}H_{14}O_8} + C_6H_{12}O_6$$

Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Zucker und Thujetinsäure $C_{28}H_{22}O_{13}$.

Thujetin, $C_{14}H_{14}O_8$, stellt ein gelbes, krystallinisches Pulver dar, welches fast unlöslich ist in Wasser, löslich dagegen in Alkohol und Aether. Mit Barytwasser gekocht geht es in Thujetinsäure über:

$$2\,\underset{\text{Thujetin}}{C_{14}H_{14}O_8} = \underset{\text{Thujetinsäure.}}{C_{28}H_{22}O_{13}} + 3H_2O$$

Thujetin giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine tintenartige Farbe; mit Barytwasser entsteht ein grüner, mit Bleisalzen ein roter Niederschlag.

---

[1]) Rochleder und Kawalier, Wiener akad. Ber. 29, S. 10. Journ. f. pr. Chem. 74, S. 8.

Thujetinsäure, $C_{28}H_{22}O_{13}$, wird als ein gelbes, mikrokrystallinisches, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver erhalten.

Thujigenin, $C_{14}H_{12}O_7$, kommt neben Thujin in *Thuja occidentalis* vor. Aus der Flüssigkeit, aus welcher mittelst Bleizucker das Thujin entfernt ist, wird das Thujigenin durch Bleiessig ausgefällt. Es bildet gelbe, mikroskopische Nadeln, löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Bei der Spaltung des Thujins mit verdünnten Säuren scheint unter Umständen auch als Zwischenprodukt Thujigenin aufzutreten, welches dann unter Wasseraufnahmen in Thujetin übergeht.

$$\underset{\text{Thujin}}{C_{20}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Thujigenin}}{C_{14}H_{12}O_7} + C_6H_{12}O_6$$

$$\underset{\text{Thujigenin}}{C_{14}H_{12}O_7} + H_2O = \underset{\text{Thujetin.}}{C_{14}H_{14}O_8}$$

Mit Acetylchlorid giebt Thujigenin eine harzige Monoacetylverbindung.

Glykolignose.

Aus dem Tannenholz wurde von Erdmann[1]) ein Glykosid erhalten, indem er es nach wiederholten Auskochen mit sehr verdünnter Essigsäure nach einander mit Wasser, Alkohol und Aether auszog. Der Rückstand des verdunsteten Auszuges bildet alsdann ein gelblichweisses Pulver, welches mit verdünnter Salzsäure gespalten wird in Glukose und Lignose:

$$\underset{\text{Glykolignose}}{C_{30}H_{46}O_{21}} + 2\,H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Lignose.}}{C_{18}H_{26}O_{11}}$$

Nach Bente[2]) soll die Erdmann'sche Glykolignose keine einheitliche Substanz sein.

---

[1]) Ann. Sup. V, S. 223.

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 8 (1875), S. 476.

Pinipikrin,

$C_{22}H_{36}O_{11}$.

Ein Glykosid aus den Nadeln und der Rinde von *Pinus sylvestris* L.,[1]) den grünen Teilen von *Thuja occidentalis* L.[2]) und *Iuniperus sabina* L.[3]) Zur Darstellung wird das alkoholische Extrakt mit Wasser gemischt, die wässerige Flüssigkeit durch basisch essigsaures Blei gereinigt und das Glykosid mit Aetheralkohol ausgeschüttelt.

Pinipikrin bildet ein amorphes Pulver von gelbbrauner Farbe und intensiv bitterem Geschmack, welches bei 55° erweicht, bei 80° dickflüssig wird und bei 100° ganz geschmolzen ist.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Glykosid hydrolisiert unter Bildung von Glukose und Ericinol.

$$\underset{\text{Pinipikrin}}{C_{22}H_{36}O_{11}} + 2H_2O = 2\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Ericinol.}}{C_{10}H_{16}O}$$

Das hier gebildete Ericinol ist identisch mit dem Spaltungsprodukt des Ericolins. Ericinol ist flüssig und flüchtig.

Picein,

$C_{14}H_{18}O_4 + H_2O$.

Picein[4]) ist ein Glykosid, welches in den frischen Trieben von *Pinus picea* aufgefunden wurde.

Darstellung: Die Triebe werden mit kochendem Wasser behandelt, welches für je ein Kilogramm Triebe 5 Gramm Natriumbicarbonat enthält. Nach kurzem Kochen

---

[1]) Kawalier, J. pr. Chem. 60, 321.

[2]) Kawalier, J. pr. Chem. 64, 16.

[3]) Thal, Unters. des Ericolins, Pinipikrins etc. Diss. Dorp 1883. Jahresbericht über die Fortschr. der Chem. 1883 s. 1402.

[4]) Tanret, Compt. rend. 119, 80.

und 24stündigem Mazerieren wird die Flüssigkeit mit Bleiacetat, nachher mit ammoniakalischem Bleiacetat ausgefällt. Der mit letzterem Reagenz entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Schwefelsäure zerlegt. Die filtrierte und mit Magnesia genau neutralisierte Flüssigkeit wird zur Sirupdicke eingedampft, worauf man in der noch warmen Masse ein Drittel ihres Gewichtes schwefelsaures Magnesium löst. Alsdann wird mit Essigäther ausgeschüttelt und endlich der beim Verdunsten des letzteren bleibende Rückstand aus kochendem absoluten Alkohol oder Wasser umkrystallisiert.

Reines Picein krystallisiert in seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, welche in wasserfreiem Zustande bei 194° schmelzen. In Wasser und Alkohol löst es sich mässig leicht, in Chloroform und Aether ist es unlöslich.

Durch heisse verdünnte Säuren und Emulsin wird es in Glukose und Piceol gespalten.

$$\underset{\text{Piceïn}}{C_{14}H_{18}O_7} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Piceol.}}{C_8H_8O_2}$$

Konzentrierte Schwefelsäure löst Piceïn mit rotbrauner Farbe.

Mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung entsteht ein Bleisalz der Formel $C_{14}H_{14}O_7Pb_2$.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Tetraacetylderivat, $C_{14}H_{10}O_7(OC_2H_3)_4$, vom Schmelzpunkt 170°.

Bei längerem Erhitzen des Piceïns mit Barytwasser im geschlossenen Gefäss entsteht neben Piceol ein Glukosan, $C_6H_{10}O_5$, welches Tanret Levoglukosan nennt.[1]) Das Levoglukosan krystallisiert in orthorhombischen Nadeln von schwach süssem Geschmack, welche bei 178° schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, leicht in in Aether, schwerer in Essigäther. Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird das Levoglukosan in gewöhnliche Glukose verwandelt. Es reduziert nicht die Fehling'sche

[1]) Compt. rend. 119, S. 158.

Lösung, giebt mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung $C_6H_7O_5(OC_2H_3)_3$ und mit Benzoylchlorid eine Benzoylverbindung, welche annähernd der Formel $C_6H_7O_5(C_7H_5O)_3$ entspricht.

Dasselbe Levoglukosan wird in gleicher Weise aber schwieriger und nicht quantitativ erhalten aus Coniferin und Salicin.

Piceol, $C_8H_8O_2$, entsteht bei mehrtägigem Behandeln von Piceïn mit Emulsin oder beim Kochen von Picein mit verdünnten Mineralsäuren. Es krystallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform lösen und bei 109° schmelzen.

Piceol verhält sich wie ein einwertiges Phenol; mit Aetzalkalien liefert es krystallisierte Verbindungen, welche durch Kohlensäure wieder zerlegt werden. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Benzoylpiceol der Zusammensetzung $C_8H_7O_2(C_7H_5O)$, und mit Baryt eine Verbindung $C_8H_8O_2BaO$.

Gramineae.

In der Familie der Gramineae sind mit Sicherheit keine Glykoside nachgewiesen. Nur lässt sich hier erwähnen, dass Ludwig und Stahl[1]) im Samen von *Lolium Temulentum* einen Bitterstoff aufgefunden haben, der angeblich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und flüchtige aromatische Säuren gespalten wird. Dieser Bitterstoff erhielt den Namen Loliin.

Liliaceae.

In der Familie der Liliaceae kennen wir verschiedene glykosidliefernde Pflanzen. Viele der hierin gefundenen Verbindungen gehören der Klasse der Saponinkörper (siehe

[1]) Archiv f. Pharm. [2] 119, S. 59.

bei Saponin) an, wie Chamaelirin, Paristyphnin, Yuccasaponin, Parillin, Smilasaponin und Sarsasaponin. Weiter kennen wir noch Aloëglykosid, Scillaïn, Convallamarin, Convallarin, Glycyphyllin, endlich ist die Anwesenheit von Coniferin in *Asparagus officinalis* nachgewiesen.

Ausser den hier erwähnten Pflanzen sollen noch saponinartige Glykoside vorkommen in *Chlorogalum pomeridianum* Kunth,[1]) *Muscari comosum* Mill. (Comosumsäure),[2]) sowie in *Trillium erectum* L. und anderen *Trillium*-Arten.[3])

Chamaelirin,

$C_{36}H_{62}O_{18}$.

Chamaelirin[4]) ist ein in der Wurzel von *Chamaelirium luteum* vorkommendes Glykosid mit saponinähnlichen Eigenschaften. Zur Darstellung wird das wässerige Dekokt der Wurzel etwas eingeengt und nach Zusatz von Magnesia usta zur Trockne eingedampft. Die vollständig trockene und fein zerriebene Masse wird so lange mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr gelb erscheint. Die filtrierte Flüssigkeit wird auf dem Dampfbade verdunstet und der Rückstand, der aus gelblichen, glänzenden Lamellen besteht, zu einem feinen Pulver verrieben. Die zurückgebliebene Magnesiamasse wird sodann mit heissem Wasser behandelt, der filtrierte Auszug wieder mit Magnesia usta eingedunstet und die trockene Masse mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim Verdunsten des Alkohols ergiebt sich noch eine kleine Menge Chamaelirin.

Das Chamaelirin ist ein amorphes, weissliches oder weissgelbliches, dem Gummi arabicum ähnliches Pulver von

---

[1]) Chem. and Druggist 1891, S. 277.

[2]) Kosteletzky I, S. 1808, Annal. d. chimio di farmacologia 1888, S. 314.

[3]) Kosteletzky I, S. 207. Amer. Journ. of Pharm. 1892, S. 67.

[4]) Kruskal, Arbeiten des Pharmak. Institut der Univ. Dorpat. Herausgegeben v. Kobert VI 1891, S. 16.

[4]) Greene, Americ. Journ. of Pharm. 50, S. 250.

intensiv bitterem Geschmack. Selbst bei einer Verdünnung von 1 : 5000 ist der bittere Geschmack noch wahrnehmbar. Es löst sich leicht in Wasser und starkem und verdünntem Alkohol, nicht aber in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff.

In Methylalkohol löst es sich bei 25° C. zu 0,71%, in Amylalkohol zu 0,542%. Die wässerige Lösung reagiert neutral, schäumt beim Schütteln und zersetzt sich sehr bald beim Stehen an der Luft.

Als wahrscheinlichste Formel für das Chamaelirin wird $C_{36}H_{62}O_{18}$ angegeben, obwohl die Formel $C_{18}H_{32}O_9$ den gefundenen Analysenzahlen besser entspricht. Die Formel $C_{36}H_{62}O_{18}$ wird von Kruskal bevorzugt, weil durch dieselbe das Glykosid der hypothetischen Reihe $C_nH_{2n-10}O_{18}$ angepasst werden kann. Bei der Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren entstehen 44,91% Chamaelirinin, 45,68% Zucker (als Dextrose berechnet) und 9,13% eines harzigen Körpers. Das Chamaelirinin scheidet sich zum grössten Teil in schwarzen Flocken aus, der Zucker ist wahrscheinlich ein Gemisch von Glukose und Galaktose.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Chamaelirin anfangs braun; nach kurzem Stehen geht die braune Farbe in eine dunkelviolette über. Vanadinschwefelsäuremonohydrat färbt das Chamaelirin dunkelviolett. Vanadinschwefelsäuredihydrat färbt kirschrot. Fröhde's Reagens färbt erst braun, dann violett. Selenschwefelsäure färbt schön rot. Konzentrierte Salpetersäure löst farblos, Zusatz von Kaliumbichromat giebt in der Kälte eine braune, beim Erwärmen eine grüne Färbung; konzentrierte Salzsäure löst farblos. Die wässerige Chamaelirinlösung wird durch neutrales Bleiacetat nicht, wohl aber durch basisches Bleiacetat gefällt.

Aloëglykoside.

Die verschiedenen Aloësorten mit Ausnahme der Natalaloë führen als charakteristische Bestandteile Verbindungen,

welche als Oxymethylanthrachinone zu betrachten sind oder mit diesen in naher Beziehung stehen. Zum Nachweis dieser Körper hat Tschirch[1]) die Bornträger'sche Reaktion mit einer geringen Modifikation verwendet.

Die zu prüfende Substanz wird mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt. Das Benzol wird dann abgetrennt, event. abfiltriert und dann mit 5prozentigem Ammoniak geschüttelt. Ist ein Oxymethylanthrachinon vorhanden, so wird das Ammoniak, während sich das Benzol entfärbt, mehr oder weniger kirschrot. Die ammoniakalische Lösung zeigt spektralanalytisch untersucht ein Band zwischen D und F.

In dieser Weise hat nun Tschirch nachgewiesen, dass die Aloesorten neben freiem Emodin (Trioxymethylanthrachinon) glykosidische Körper enthalten, welche bei der Spaltung Oxymethylanthrachinone liefern.

Man übergiesst Barbados- oder Kapaloë mit nicht zu viel Alkohol, filtriert von den grossen Mengen ungelöst bleibenden Barbaloïns ab und fällt die Lösung wiederholt mit viel (etwas angesäuertem) Wasser. Das Harz fällt allmählich vollständig aus. Die Lösung enthält dann noch viel Barbaloïn, welches aber aus der neutralisierten Lauge in der Kälte leicht auskrystallisiert. Die vom Aloïn abfiltrierte dunkelbraune Lauge wird nun wiederholt mit Aether oder Benzol ausgeschüttelt, bis mit der Borntraeger'schen Reaktion kein Oxymethylanthrachinon mehr nachgewiesen werden kann. Dies gelingt sehr leicht, da das Emodin quantitativ in die genannten Lösungsmittel übergeht.

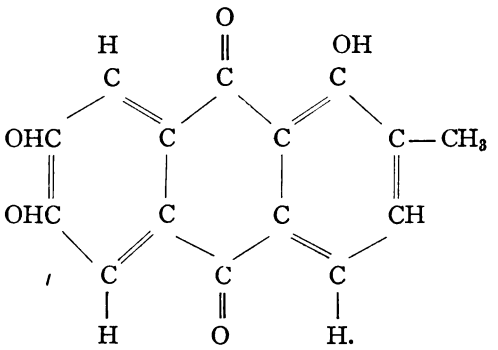
Die Lauge enthält dann noch das Glykosid; wird sie nämlich mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so geht, wenn man nachher mit Benzol oder Aether ausschüttelt, in diese wieder ein Oxymethylanthrachinon über. Hieraus schliesst Tschirch auf die Anwesenheit eines Glykosides: des Aloëglykosids.

---

[1]) Ber. d. Deutschen Pharm. Ges. 1898, S. 174.

Das bei Kapaloë in dieser Weise erhaltene Spaltungsprodukt kann durch den Schmelzpunkt und die Spektraleigenschaften als Emodin identifiziert werden. Aloëemodin bildet orangerote Nadeln, die um so heller an Farbe sind, je rascher sie sich abscheiden. Die grossen, langsam aus verdünnten Lösungen sich ausscheidenden, sind fast braun. Im Kohlensäurestrome sublimiert der Körper in prachtvoll orangeroten Nadeln.

Der Schmelzpunkt des Aloëemodins liegt bei 216°. Aloëemodin ist Trioxymethylanthrachinon von der wahrscheinlichen Formel:



Ob alle anderen bekannten Emodine mit dem Aloëemodin identisch sind, ist noch nicht erwiesen, denn es ist, wie Tschirch bemerkt, sehr leicht möglich, dass, wie dies bei dem homologen Alizarin der Fall ist, auch hier isomere Verbindungen vorliegen, von denen 15 theoretisch möglich sind.

Ein Emodin entsteht auch aus Barbaloïn, wenn man eine alkoholische Lösung an der Luft stehen lässt. Auch kann man es darstellen, indem man 15 gr Barbaloïn in 250 Gramm 1 prozentiger Kalilauge löst, in die heisse Lösung einen kohlensäurefreien Luftstrom leitet, mit Schwefelsäure übersättigt und mit Benzol ausschüttelt.

Scillaïn,

$(C_6H_{10}O_3)x$.

In der Meerzwiebel, *Scilla maritima* L., *Urginea Scilla* Steinh. wurde zuerst von v. Jarmerstedt[1]) ein Glykosid nachgewiesen, welches von Fr. Kurtz[2]) näher untersucht wurde.

Darstellung: Das wässerige Extrakt wird mit heissem Alkohol ausgezogen. Nach dem Erkalten wird vom abgeschiedenen, nicht glykosidischen Niederschlag abfiltriert und das alkoholische Extrakt in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wird mit Bleioxyd versetzt und nach dem Filtrieren das Blei als Sulfid niedergeschlagen. Nach Entfernen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs wird mit Tierkohle die bittere Substanz entzogen. Die Tierkohle wird nun mit Wasser so lange ausgewaschen, bis keine reduzierenden Körper mehr in Lösung gehen; zuletzt wird das Glykosid mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Verdunsten hinterbleibt ein gelbbrauner Rückstand, der durch Wiederholung des Reinigungsprozesses mit Tierkohle zuletzt als hellgelbes, amorphes Pulver erhalten wird.

Scillaïn ist ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether. Seine prozentische Zusammensetzung ist C = 53,80, H = 7,30, woraus als einfachste Formel

$$C_6H_{10}O_3$$

abgeleitet werden kann.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Dextrose, Buttersäure und Isopropylalkohol. Mit Kaliumbichromat oxydiert entsteht nur Buttersäure.

---

[1]) Arch. Exper. Path. 11. 22.

[2]) Inaug.-Diss. Erlangen 1894. Amer. Journ. of Pharm. 1894. 245.

Yucca-Saponin,

$C_{40}H_{68}O_{17}$.

Ein von Arthur Meyer in *Yucca filamentosa* nachgewiesenes Glykosid[1]) von saponinartigen Eigenschaften.

Es bildet ein schneeweisses Pulver, das sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 100° bräunt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in heissem Alkohol. Seine prozentische Zusammensetzung entspricht der Formel

$C_{24}H_{40}O_{10}$

und passt daher in die Kobert'sche Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$.

Convallamarin,

$C_{23}H_{44}O_{12}$.

Dieses Glykosid kommt neben Convallarin in den verschiedenen Teilen von *Convallaria majalis* vor.[2])

Darstellung: Die während der Blüthe oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze wird zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol (zur Erhaltung des Convallarins) ausgekocht. Aus dem wässerigen Auszug wird das Convallamarin mit Gerbsäure ausgefällt, nachdem vorher harzige Körper u. s. w. durch Fällen mit Bleiessig entfernt waren. Der Gerbsäureniederschlag ist alsdann zu sammeln und nach dem Auswaschen mit Alkohol auszuziehen. Die alkoholische Lösung wird mit Bleihydroxyd digeriert, das Filtrat, nachdem das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, verdunstet. Durch Wiederholung der Fällung mit Gerbsäure wird das Rohprodukt weiter gereinigt.

Das Convallamarin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack; es ist in Alkohol und

[1]) Pharm. Z. f. Russl. 1894, S. 803. Arbeiten des pharmak. Institut Dorpat. Herausg. Kobert XIV (1896) S. 109.

[2]) Walz, N. Jahrb. f. Pharm. 5. 1. 10. 145.

Wasser leicht, sehr wenig in Aether, gar nicht in Chloroform und Amylalkohol löslich

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird Convallamarin gespalten in Zucker und Convallamaretin.

Convallamaretin,[1]) $C_{20}H_{36}O_8$, scheidet sich anfangs als krystallinische Flimmern aus, die aber beim Trocknen harzartig zusammenballen.

Convallarin,

$C_{34}H_{62}O_{11}$.

Das Convallarin findet man hauptsächlich im alkoholischen Extrakt der Substanz, aus welcher mit Wasser das Convallamarin ausgezogen ist.

Darstellung: Die alkoholische Flüssigkeit wird mit Bleiessig behandelt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit und nach Konzentration zur Krystallisation hingestellt. Das Convallarin bildet rechtwinkelige Säulen, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser, nicht in Aether löslich sind. Beim längeren Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und krystallinisches, in Aether lösliches Convallaretin.

Paristyphnin,

$C_{38}H_{64}O_{18}$

Dieses Glykosid[2]) kommt in allen Teilen von *Paris quadrifolia* vor, besonders aber in der Wurzel. Es ist immer von grossen Mengen seines Spaltungsprodukts Paridin begleitet, welches für sich auch wieder ein Glykosid ist.

Darstellung: Die Pflanze wird, nachdem sie zuvor mit warmer, 2 prozentiger Essigsäure extrahiert ist, mit 85prozentigem Alkohol erschöpft und die alkoholische

[1]) Tanret, Jahresber. d. Chem. 1882. 1130.

[2]) Walz, Jahrb. f. Pharm. 5. 284. N. Jahrb. f. Pharm. 13. 174. 355.

Lösung so weit konzentriert, bis der Rückstand zu einer beim Erwärmen krystallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Durch Auspressen trennt man die das Paristyphnin enthaltende Mutterlauge von dem Paridin. Die Mutterlauge neutralisiert man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure und digeriert den nach einigen Tagen abgeschiedenen Niederschlag in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff entbleit, worauf man den beim Verdunsten bleibenden Rückstand von Paridin, Paristyphnin und Fett zur Entfernung des letzteren mit Aether behandelt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Abdunstenlassen wird das Paridin entfernt und der Rückstand zuletzt in Alkohol gelöst, die Lösung durch Tierkohle entfärbt und zur freiwilligen Verdunstung bei Seite gestellt.

Paristyphnin stellt ein in Alkohol, Wasser und Ammoniak leicht lösliches, amorphes, gelblichweisses Pulver dar, welches kratzend bitteren Geschmack besitzt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Zucker und Paridin gespalten.

Paridin,

$$C_{16}H_{28}O_7 + 2H_2O.$$

Paridin[1]) kommt neben Paristyphnin in *Paris quadrifolia* vor und wird daraus wie bei Paristyphnin beschrieben erhalten. Auch entsteht es bei der Hydrolyse des Paristyphnins.

Paridin krystallisiert in seideglänzenden, büschelig vereinigten Nadeln von kratzendem, nicht bitteren Geschmack. Es ist wenig löslich in Wasser, etwas leichter in Alkohol, nicht aber in Aether. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. In alkoholischer Lösung mit Salzsäure gekocht, spaltet es sich in Zucker und harzartiges Paridol, $C_{26}H_{46}O_9$.

[1]) N. Jahrb. f. Pharm. 9. 25.

Sarsaparillglykoside.

In der Sarsaparillwurzel, der Wurzel von *Smilax medica*, Cham. et Schlechtendal, *Smilax officinalis* Humb., Bonpl. et Kunth, *Smilax syphilitica* Humb., Bonpl. et Kunth, *Smilax papyracea* Duhamel, *Smilax pseudosyphilitica* Kunth u. a., kommen drei verschiedene Glykoside vor, welche in der Litteratur[1]) unter verschiedenen Namen eingebürgert sind. v. Schulz[2]) hat nun die Ergebnisse der Arbeiten früherer Autoren geordnet und festgestellt, dass in der Sarsaparillwurzel drei Saponinkörper anwesend sind. Für diese drei Körper schlägt er die folgenden Namen vor: 1. Parillin, 2. Smilasaponin, 3. Sarsasaponin. Wir werden unten sehen, in welchen Beziehungen die mit diesen Namen angedeuteten Körper zu den in den Lehrbüchern beschriebenen Bestandteilen der Sarsaparillwurzel stehen.

Parillin,

$$C_{26}H_{44}O_{10} + 2^1/_2 H_2O.$$

Parillin ist ein Glykosid, welches bei den älteren Autoren unter dem Namen Smilacin beschrieben worden ist, später aber eingehender von Palotta und in neuester Zeit besonders von Flückiger[3]) untersucht wurde und von diesen Autoren seinen Namen erhielt.

Zur Darstellung wird die zerkleinerte und zerquetschte Wurzel wenigstens zwei Mal mit starkem Alkohol erwärmt, die Flüssigkeit abgegossen, abgepresst und hierauf der Destillation unterworfen, so dass der Rückstand in der

[1]) Pallotta, Schweigg. Journ. 44, S. 147. Thubeuf, Ann. 5, S. 204; 14, S. 76. Batka, Ann. 11, S. 313. Poggiale, Ann. 13, S. 84. Petersen, Ann. 15, S. 74; 17, S. 166. Dellfs und Gmelin, Ann. 110, S. 174. Walz, Neues Jahrb. f. Pharm. 12, S. 155. Maronis, Arch. d. Pharm. (3) 6, S. 331.

[2]) Arbeiten des Pharmak. Instituts zu Dorpat. Herausgeg. von Kobert. XIV (1896), p. 14.

[3]) Arch. d. Pharm. Bd. 210 (1877), p. 535.

Blase ungefähr $^1/_6$ vom Gewichte der in Arbeit genommenen Sarsaparille beträgt. Diesen Auszug verdünnt man nach und nach mit dem $1^1/_2$fachen Gewichte Wasser, wodurch ein Niederschlag von rohem Parillin entsteht. Man lässt das rohe Parillin in der Kälte stehen, giesst nach einigen Tagen die sehr dunkel gefärbte Flüssigkeit davon ab und stellt sie zur Verarbeitung auf Sarsasaponin bei Seite. Dem Absatze mischt man alsdann ungefähr ein halbes Volumen Alkohol zu, worauf er sich gut filtrieren und mit sehr verdünntem Alkohol von etwa 20 : 30 Gewichtsprozenten auswaschen lässt. Unter Anwendung von Tierkohle bekommt man das Parillin sehr bald rein weiss, entweder in dünnen Blättchen oder in Prismen, bei Anwendung von kochendem Alkohol von 0,970 spez. Gew. in Krystallnadeln.

Das Parillin bildet ein farbloses, krystallinisches Pulver, bestehend aus dünnen, zierlichen, im polarisierten Lichte doppelt brechenden Blättchen von elliptischer, ovaler, spiess-, nadel- und tafelförmiger Form. Es ist kaum löslich in kaltem, löslich aber in etwa 20 Teilen siedendem Wasser, leicht löslich auch in siedendem Alkohol, besonders in solchem von 0,830—0,855 spez. Gewicht, ebenso in warmem Chloroform, unlöslich aber in Aether, Petrolaether, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Das trockene Pulver von Parillin ist geschmacklos, die wässerige Lösung reagiert neutral, schäumt stark beim Schütteln, zeigt einen scharfen, bitteren Geschmack und ruft ein Kratzen und Brennen im Halse hervor.

Flückiger giebt als mögliche Formel für das Parillin

$$C_{40}H_{70}O_{18} \text{ und } C_{48}H_{86}O_{18}$$

an, während v. Schulz als wahrscheinlichste Formel

$$C_{26}H_{44}O_{10} + 2^1/_2 H_2O$$

annimmt. Die von Flückiger gegebene Formel passt in die Reihe $C_nH_{2n-10}O_{18}$, die Formel $C_{26}H_{44}O_{10}$ in die Kobert'sche Reihe $C_nH_{2n-8}O_{10}$.

Das bei 110° getrocknete Parillin sickert beim Erhitzen in Kapillarröhrchen allmählich zusammen, fängt bei 174,25° an durchsichtig zu werden und ist bei 176,14° geschmolzen. Der korrigierte Schmelzpunkt liegt bei 177,06°. Für die optische Drehung wurde

$$[\alpha]_D = -42{,}33^0$$

gefunden. Mit Benzoylchlorid giebt das Parillin ein Pentabenzoylparillin,

$$C_{26}H_{39}O_{10}(C_7H_5O)_5,$$

vom Schmelzpunkte 76°. Das Parillin enthält somit fünf alkoholische Hydroxylgruppen.

Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, am besten unter Druck im zugeschmolzenen Rohre, wird das Parillin langsam in Zucker und Parigenin gespalten. Wird die Spaltung im Erlenmeyer'schen Kolben vorgenommen und wird dabei nicht länger als eine Stunde erhitzt, so ist die Zerlegung des Glykosids unvollständig, bei vollständiger Spaltung in zugeschmolzner Röhre oder beim Kochen am Rückflusskühler während 24 Stunden wird der erzielte Zucker mehr oder weniger stark zersetzt. v. Schulz nimmt nun an, dass im Glykosidmolekül mehrere Zuckerreste enthalten sind, die sich durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure successiv abspalten lassen, wobei die ersten Abspaltungsprodukte immer noch Glykoside sind. Diese Annahme findet eine Stütze in dem Umstande, dass das Sapogenin, welches bei einer unvollständigen Spaltung erhalten wurde, bei der Elementaranalyse ganz abweichende Resultate lieferte.

Das **Parigenin**, $C_{14}H_{23}O_2$, kann nach dem Entfärben mit Tierkohle aus alkoholischer Lösung als eine schneeweisse, aus sehr feinen, mikroskopisch kleinen, zu Garben vereinigten Krystallnadeln bestehende Masse erhalten werden. Es ist in starkem und besonders leicht in absolutem Alkohol löslich, ebenso in Aether, Methylalkohol, Eisessig, ver-

dünnter Kali- und Natronlauge und Ammoniak. Der bei der Spaltung des Parillins gebildete Zucker konnte nicht näher definiert werden; es lässt sich vermuten, dass auch hier, wie bei mehreren Saponinkörpern, ein Gemisch von zwei Zuckerarten vorliegt. Bei der Oxydation des Parillins mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure, Benzoësäure und Oxalsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Krystalle des Parillins anfangs gelb, beim Umrühren wird die Lösung farblos und färbt sich nach mehreren Stunden durch Wasseranziehung vom Rande aus allmählich türkischrot bis kirschrot. Wässeriges Kaliumbichromat führt letztere Lösung in schönes Grün über. Ein Gemisch gleicher Teile reiner konzentrierter Schwefelsäure und absoluten Alkohols färbt das Parillin schön dunkelgrün. Erwärmt man eine unwägbare Menge Parillin mit einigen Kubikcentimetern konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade, so erhält man eine schön grün fluoreszierende Flüssigkeit, welche mit 100 ccm und noch mehr der Säure verdünnt werden kann, ohne die grüne Fluoreszenz zu verlieren. Die Flüssigkeit färbt sich dabei braun; Wasser hebt die Fluoreszenz auf. Vanadinschwefelsäuremonohydrat löst das Parillin graubraun, nach einer Stunde wird die Lösung vom Rande aus blaugrün, unter Abscheidung gefärbter Flöckchen.

Die wässerige Lösung des Parillins wird durch Barytwasser und durch Bleiessig weiss gefällt, mehr aber durch neutrales Bleiacetat. Wird jedoch die alkoholische Lösung des Glykosids mit einer alkoholischen Bleiacetatlösung zusammengebracht, so entsteht ein Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels wie in absolutem Alkohol selbst beim Erwärmen unlöslich ist.

Smilasaponin,

$5\ (C_{20}\ H_{32}\ O_{10})$.

Smilasaponin nennt v. Schulz das Glykosid, welches

Otten Sarsaparill-Saponin nannte und welches von E. Merk als Smilacin in den Handel gebracht wurde. Man erhält das Smilasaponin, wenn man die gröblich gepulverte Wurzel dreimal mit kochendem Wasser auszieht. Die zur Sirupkonsistenz verdunsteten Dekokte werden mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt zur Abscheidung von Stärke, Schleim und Salzen, worauf man vom Filtrate den Alkohol abdestilliert. Der auf ein kleines Volumen eingeengte Rückstand wird mit gesättigtem Barytwasser versetzt und der entstandene Niederschlag auf dem Filter so lange mit gesättigtem Barytwasser gewaschen, bis letzteres farblos abfiltriert. Der Barytniederschlag wird dann durch Kohlensäure zerlegt, das Filtrat zur Trockene verdampft, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen und nochmals filtriert. Diese Barytfällung wird mit der erhaltenen wässerigen Lösung noch viermal wiederholt, worauf der zur Trockene verdampfte Rückstand schliesslich mit 70prozentigem Alkohol aufgenommen und die Lösung zweimal mit Tierkohle entfärbt wird. Die filtrierte Flüssigkeit giebt, zur Trockene verdampft, das Smilasaponin als einen gelblichweissen, hornartigen Rückstand. Zur Darstellung des Smilasaponins kann man auch die Flüssigkeit benutzen, aus welcher sich die Parillinkrystalle abgeschieden hatten (siehe bei Parillin).

Fein zerrieben bildet das Smilasaponin ein weisses, stärkemehlartiges Pulver, welches in Wasser und in Alkohol löslich ist. Seine prozentische Zusammensetzung entspricht der Formel

$$C_{20} H_{32} O_{10},$$

mit $2^1/_2$ Molekül $H_2 O$, während nach dem Molekulargewicht die Formel

$$5\ C_{20} H_{32} O_{10}$$

geschrieben werden muss. Das Smilasaponin kann somit in die Reihe $C_n H_{2n-8} O_{10}$ gestellt werden. Es dreht die Polarisationsebene nach links:

$$[\alpha]_D = -26{,}25^0.$$

Mit Benzoylchlorid giebt es ein Pentabenzoylsmilasaponin,

$$C_{20}H_{27}O_{10}(C_7H_5O)_5,$$

es enthält somit wie das Parillin fünf alkoholische Hydroxylgruppen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Smilasaponin gespalten in Zucker und ein Sapogenin von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $2(C_{14}H_{23}O_2)$.

Sarsasaponin,

$$12(C_{22}H_{36}O_{10}).$$

Sarsasaponin[1]) ist das dritte Glykosid der Sarsaparillwurzel; es findet sich in der Mutterlauge, aus welcher sich das Parillin (s. d.) abgeschieden hat. Die durch Zusatz von Alkohol und Wasser völlig von Parillin befreite, tief dunkelrote, scharf und bitter schmeckende Flüssigkeit wird etwas eingedampft und mit Bleiacetat versetzt. Nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit vom Bodensatz abgegossen, worauf man das Sarsasaponin mit Bleiessig niederschlägt. Die Flüssigkeit wird noch etwas erwärmt, absetzen gelassen und filtriert. Der Filterrückstand wird durch Dekantieren mit bleiacetathaltigem Wasser gut ausgewaschen, zuletzt auf mehrere grosse Filter gebracht und so lange mit bleizuckerhaltigem Wasser ausgewaschen, bis sich eine abfiltrierte Probe davon mit ammoniakalischem Bleiessig nicht mehr trübt. Zuletzt wird noch mit sehr wenig Alkohol nachgewaschen. Der so erhaltene Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Schwefelblei abfiltriert. Letzteres hat die Hauptmenge des Sarsasaponins absorbiert. Zur Gewinnung des Sarsasaponins wird nun das Schwefelblei getrocknet, auf's feinste zerrieben und mit starkem Alkohol sechsmal ausgekocht. Die filtrierten

[1]) v. Schulz, l. c.

Alkoholauszüge erstarren nach dem Konzentrieren zu einem Krystallbrei, welcher abfiltriert und nochmals, diesmal mit wenig siedendem Alkohol, aufgenommen wird. Die schon im warmen Filtrate ausgeschiedene, durch mehrmaliges Umkrystallisieren gereinigte Krystallmasse wird zuerst mit absolutem kalten Alkohol, zuletzt mit Aether nachgespült und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Aus den auf dem Dampfbade eingedampften und mit wenig absolutem Alkohol in der Wärme aufgenommenen konzentrierten Mutterlaugen wird das Sarsasaponin mit viel Aether ausgefällt.

Das Sarsasaponin krystallisiert in langen, breiten, sehr dünnen, seidenglänzenden Nadeln, die entweder ganz allmählich in eine feine Spitze zulaufen oder plötzlich zugespitzt oder allmählich abgerundet sind. Es besitzt als Staub in hohem Grade die Eigenschaft die Nasenschleimhäute empfindlich zu reizen. Die wässerige Lösung reagiert neutral, schmeckt scharf und bitter und schäumt stark beim Schütteln. Ein Tropfen einer konzentrierten Lösung genügt, um für einige Zeit ein Kratzen und Brennen im Halse hervorzurufen. Das Sarsasaponin ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, verhält sich aber zu Alkohol von verschiedener Stärke gerade umgekehrt wie das Parillin. In der Wärme wird es aber auch selbst vom stärksten Alkohol leicht gelöst. In Petroläther, Benzin, Schwefelkohlenstoff und Aether ist das Sarsasaponin unlöslich. Seine prozentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{22}H_{36}O_{10}$. Nach dem Molekulargewicht ist die wahrscheinlichste Formel $12\ C_{22}H_{36}O_{10}$.

Es enthält zwei Moleküle Krystallwasser, besitzt also die Zusammensetzung

$$C_{22}H_{36}O_{10} + 2\ H_2O.$$

Beim Erhitzen in Kapillarröhrchen fängt das Sarsasaponin bei 219,22° an durchsichtig zu werden, bei 220,26° ist es völlig geschmolzen. Der korrigierte Schmelzpunkt

ist 223,45°. Mit Benzoylchlorid giebt Sarsasaponin ein Tetrabenzoylsarsasaponin:

$$C_{22}H_{32}O_{10}(C_7H_5O)_4,$$

es enthält also im Gegensatz zu den beiden anderen Sarsaparillglykosiden nur vier alkoholische Hydroxylgruppen. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Sarsasaponin in Zucker und Sarsasapogenin gespalten. v. Schulz nimmt an, dass sich dabei noch eine Säure oder ein Säuregemisch bildet, obwohl es ihm nicht gelungen ist, eine bestimmte Säure zu isolieren. Er drückt diese unbekannte Verbindung aus durch die Formel $C_4H_6O_6$, und stellt demzufolge die folgende Spaltungsgleichung auf:

$$\underset{\text{Sarsasaponin}}{2\,C_{22}H_{36}O_{10}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Sarsasapogenin}}{C_{28}H_{46}O_4} + \underset{\text{Zucker.}}{2\,C_6H_{12}O_6} + \underset{?}{C_4H_6O_6}.$$

Für die Spaltung gelten übrigens dieselben Bemerkungen, die beim Parillin gemacht worden sind. In seinem Verhalten zu den verschiedenen Reagentien und Fällungsmitteln, sowie bei der Oxydation mittelst Salpetersäure ist das Sarsasaponin dem Parillin vollkommen ähnlich.

Glycyphyllin,

$$C_{21}H_{24}O_9 + 3\,H_2O.$$

Das süssschmeckende Glykosid wurde aus den Blättern und Stengeln von *Smilax glycyphylla* erhalten.[1]) Zur Darstellung wird das alkoholische Extrakt in Wasser aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Glycyphyllin krystallisiert aus Aether mit drei, aus Wasser mit $4\,1/2$ Mol. Krystallwasser und bildet dünne, lange, glänzende Prismen, welche bei 175—180° schmelzen. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Aether, unlöslich in Chloroform, Benzol

[1]) Edw. H. Rennie, Chem. News 1886, 54, p. 258.

und Petroleumäther. Bleiessig bleibt auf die wässerige Lösung ohne Einfluss, durch Bleizucker wird sie gefällt.

Wird Glycyphyllin mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so wird es unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Phloretin und Isodulcit gespalten.

$$\underset{\text{Glycyphyllin}}{C_{21}H_{24}O_9} + 2\,H_2O = \underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + \underset{\text{Isodulcit.}}{C_6H_{14}O_6}$$

Das hier gebildete Phloretin ist identisch mit dem Spaltungsprodukt des Phloridzins (siehe dort). Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloretinsäure.

Iridaceae.

In dieser Familie kennen wir nur zwei glykosidliefernde Pflanzengattungen, nämlich *Iris* und *Crocus*; sie enthalten das Iridin resp. Crocin und das Pikrocrocin.

Iridin,

$C_{24}H_{26}O_{13}$.

In den trockenen Wurzelknollen von *Iris florentina* haben de Laire und Tiemann[1]) ein Glykosid von eigenartiger Zusammensetzung und bemerkenswerten Eigenschaften aufgefunden.

Darstellung: 10 kg gepulverte Veilchenwurzel werden mit Alkohol ausgezogen. Der Auszug wird unter Umrühren mit 2 Litern lauwarmen Wassers und 1 Liter eines Gemenges aus Aceton und Chloroform von 0,950 Vol. Gew. versetzt. Bei ruhigem Stehen trennt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine untere, wässerige, in welcher Traubenzucker, organische Säuren, färbende Materien u. s. w. gelöst sind und eine obere, aceton- und chloroformhaltige, welche den

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2010.

grösseren Teil der in Wasser nicht oder nur wenig löslichen Bestandteile des alkoholischen Extraktes aufgenommen hat.

Das durch Alkohol der Wurzel entzogene Glykosid schwimmt als amorphe, weisse Masse in dem dunkel gefärbten Sirup. Man trennt die beiden Schichten durch Dekantieren, sammelt die weissen Flocken auf einem Filter, wäscht sie mit wenig heissem Wasser aus und trocknet bei 100°. Das erhaltene weisse Pulver wird behufs Entfernung anhaftender Verunreinigungen mit Aether und Ligroïn gewaschen und durch Umkrystallisieren aus siedendem, verdünnten Alkohol (1 Vol. 90prozentiger Alkohol auf 2 Vol. Wasser) völlig gereinigt.

Reines Iridin bildet feine, weisse Nadeln, welche sich an feuchter Luft leicht hellgelb färben und bei 208° schmelzen. Es löst sich kaum in Wasser, etwas leichter in Aceton, leicht in heissem Alkohol, nicht in Aether, Essigäther, Benzol und Chloroform. Die Lösung in Aceton wird durch Chloroform gefällt. Durch verdünnte Mineralsäuren wird Iridin bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, bei Einwirkung von wässeriger Alkalilauge werden tiefgelbe Lösungen erhalten, aus denen die Substanz sich durch Säuren nicht mehr unverändert abscheiden lässt.

Wird Iridin mit verdünnter Schwefelsäure bei 80—100° erwärmt, so zerfällt es unter Wasseraufnahme in Traubenzucker und Irigenin:

$$\underset{\text{Iridin}}{C_{24}H_{26}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Irigenin.}}{C_{18}H_{16}O_8}$$

Irigenin, $C_{18}H_{16}O_8$, bildet sich am besten, wenn man 30 Teile Glykosid mit 35 Teilen Wasser, 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 45 Teilen Alkohol in einer Druckflasche unter zeitweiligem Umschütteln 5—6 Stunden im Wasserbade digeriert. Die Flüssigkeit wird durch Sieden mit Tierkohle möglichst entfärbt und zum Krystallisieren bei Seite gestellt.

Irigenin wird aus seiner alkoholischen Lösung durch Wasser in deutlichen Rhomboëdern abgeschieden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 186°. In Alkohol, Benzol und Chloroform ist es in der Wärme leicht löslich, in Essigäther und Chloroform schon bei Zimmertemperatur, schwer löslich aber in Wasser, nahezu unlöslich in Aether und Ligroïn.

Wie ein Phenol wird selbst die stark verdünnte alkoholische Lösung des Irigenins durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Die Lösung in Alkalien ist anfangs hellgelb, wird aber bald durch Zersetzung dunkel gefärbt.

Mit Benzoylchlorid entsteht ein Dibenzoylirigenin vom Schmelzpunkt 123—126°, mit Essigsäureanhydrid ein Diacetylirigenin vom Schmelzpunkt 122°.

Dibenzoylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COC_6H_5)_2$,
Diacetylirigenin, $C_{18}H_{14}O_8(COCH_3)_2$.

Monoacetylirigenin, $C_{18}H_{15}O_8(COCH_3)$, entsteht leicht, wenn Diacetylirigenin einige Minuten mit Sodalösung erhitzt wird; es schmilzt bei 169°.

Beim Erhitzen mit konzentrierter Alkalilauge spaltet sich das Irigenin in Ameisensäure, Iridinsäure und Iretol nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Irigenin}}{C_{18}H_{16}O_8} + 3H_2O = \underset{\text{Ameisensäure}}{CH_2O_2} + \underset{\text{Iridinsäure}}{C_{10}H_{12}O_5} + \underset{\text{Iretol.}}{C_7H_8O_4}$$

Iridinsäure bildet farblose, bei 118° schmelzende Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und siedendem Benzol lösen. Mit Alkalien und alkalischen Erden giebt sie Salze, aus deren Zusammensetzung die einbasische Natur der Säure zu erkennen ist. Auch giebt Iridinsäure einen Monomethyl- und Monoäthylester, sie enthält also eine Carboxylgruppe. Mit Benzoylchlorid und Acetylchlorid giebt Iridinsäure eine Benzoyl- resp. Acetylverbindung, woraus sich auf die Anwesenheit eines zweiten Hydroxyls schliessen lässt. Das zweite Hydroxyl kann

auch durch Einwirkung von Jodmethyl in Oxymethyl übergeführt werden.

Iridinsäure spaltet unter Einwirkung von Jodwasserstoffsäure für ein Molekül Iridinsäure zwei Moleküle Jodmethyl ab und enthält somit zwei Methoxylgruppen.

Die Iridinsäure enthält mithin eine Carboxylgruppe, eine acetylierbare Hydroxylgruppe und zwei Methoxylgruppen, wonach also die Formel der Iridinsäure

$$C_7H_4(OCH_3)_2(OH)(CO_2H)$$

geschrieben werden kann.

Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt spaltet die Iridinsäure Kohlensäure ab und bildet ein Phenol, welches **Iridol** genannt wird.

Dem Iridol kommt somit die Formel

$$C_7H_5(OCH_3)_2(OH)$$

zu, da beim Erhitzen nur die Carboxylgruppe unter Abspaltung von Kohlensäure zerlegt wird. Die bei der Analyse für die prozentische Zusammensetzung gefundenen Werte stimmen mit dieser Annahme überein. Iridol giebt beim Erhitzen mit Chloroform und Kalilauge zwei isomere Aldehyde, von denen der eine der Orthoreihe angehört und mit Alkalilauge wie Salicylaldehyd tiefgelb gefärbt wird, der zweite als ein Abkömmling des Paraoxybenzaldehyds zu betrachten ist. Eine wässerig-alkoholische Lösung von Iridol giebt beim Erwärmen mit einer Lösung von 2 Teilen Quecksilberchlorid und 1 Teil Natriumnitrit in 40 Teilen Wasser eine schöne violette Färbung mit einem Stich ins Blaue.[1])

Die Hydroxylgruppe reagiert sowohl mit Benzoylchlorid als mit Jodmethyl und giebt dabei

Benzoyliridol $C_7H_5(OCH_3)_2(OCOC_6H_5)$, Schmelzpunkt 68°,

resp. Methyliridol $C_7H_5(OCH_3)_3$, Siedepunkt 236—237°.

[1]) Chem. Ztg. 18, S. 351.

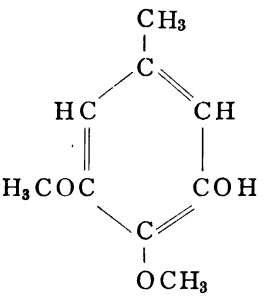
Wird nun Methyliridol mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung oxydiert, so wird es in Trimethylgallussäure

$$C_6H_2(CO_2H)(OCH_3)_3\ (3.\ 4.\ 5)$$

umgewandelt.

Dass hier wirklich diese Verbindung vorliegt, ist dadurch bewiesen, dass einerseits mit Jodwasserstoffsäure daraus Gallussäure erhalten wird und andererseits durch Methylieren der Gallussäure eine Trimethylgallussäure von spezifischen Eigenschaften und vom Schmelzpunkt 168° entsteht. Schliesslich ist konstatiert, dass das trimethylgallussaure Silber bei der trockenen Destillation den bei 47° schmelzenden und bei 235° siedenden Trimethyläther des Pyrogallols liefert und dass dieser wieder in Pyrogallol übergeführt werden kann.

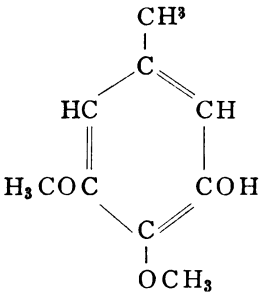
Auf Grund der obengenannten Thatsachen lässt sich nun für das Iridol die folgende Konstitutionsformel konstruieren:



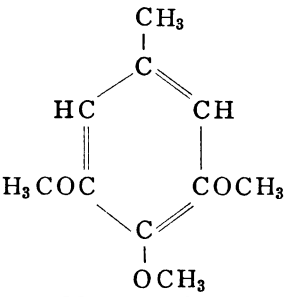
Eine derartig zusammengesetzte Verbindung giebt

1. Mit Jodmethyl einen Trimethyläther des Homopyrogallols, indem die OH-Gruppe in Oxymethyl übergeht.

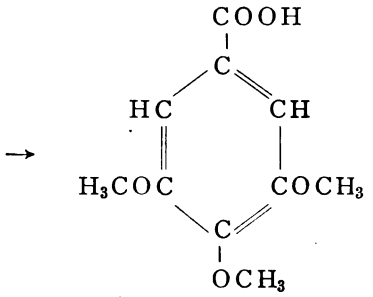
2. Durch Ueberführung der CH_3-Gruppe in eine Carboxylgruppe entsteht bei der Oxydation hieraus Trimethylgallussäure:



Iridol



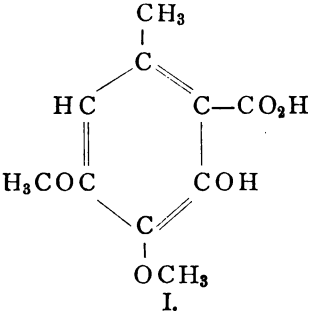
Methyliridol =
Trimethylhomopyrogallol



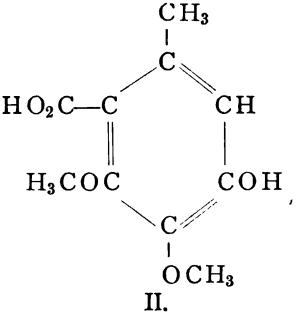
Trimethylgallussäure.

3. Durch Erhitzen mit Chloroform und Kalilauge können die zwei freien Wasserstoffatome im Benzolkern Veranlassung zur Bildung von zwei isomeren Aldehyden geben.

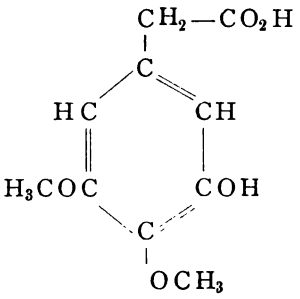
Da nun das Iridol durch Abspaltung der Carboxylgruppe aus der Iridinsäure entstanden ist, so ergeben sich für die Zusammensetzung der Iridinsäure folgende drei mögliche Formeln:



I.

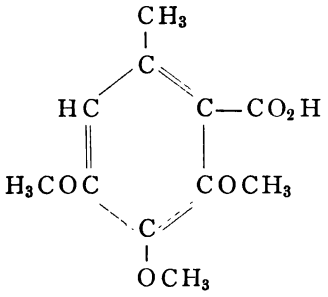


II.

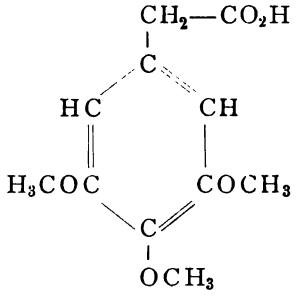


III.

und für die Methyliridinsäure nur noch zwei, weil die aus I. und II. abgeleiteten Methylverbindungen identisch sind; also:



A.



B.

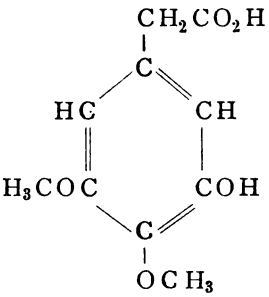
Nun giebt aber die Methyliridinsäure mit Bromwasser eine Dibrommethyliridinsäure,

$$C_6 Br_2 (OCH_3)_3 (CH_2 . CO_2 H),$$

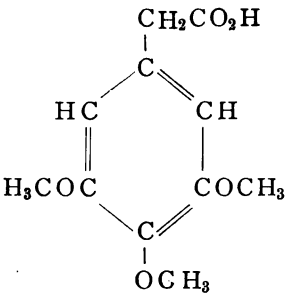
und diese giebt wieder bei der Oxydation mit Salpetersäure in der Hitze Dibromtrimethylgallussäure. Hieraus lässt sich mit Gewissheit schliessen, dass in dem Molekül der Methyliridinsäure wie in dem Molekül der Trimethylgallussäure noch zwei freie Wasserstoffatome am Benzolkern vorkommen. Wir müssen also für die Methyliridinsäure die Formel B als richtig betrachten.

Als weiteren Beweis für die oben angenommene Formel

lässt sich die Thatsache anführen, dass die Methyliridinsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat direkt in Trimethylgallussäure übergeführt werden kann. Iridinsäure und Methyliridinsäure lassen sich also durch folgende Formeln ausdrücken:



Iridinsäure



Methyliridinsäure.

Iretol, $C_7H_8O_4$, das dritte Spaltungsprodukt des Irigenins, bildet weisse, bei 186° schmelzende Nadeln. Die wässerige Lösung des Iretols giebt mit Eisenchlorid eine violette Färbung, welche schnell in braunrot übergeht. Mit Anilinnitrat, etwas Natriumnitrit und einigen Tropfen einer stärkeren Säure entsteht sofort ein roter Niederschlag von Benzenazoiretol. Iretol fällt aus einer alkoholischen, mit dem sechsfachen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzten Benzaldehydlösung ein weisses, krystallinisches Kondensationsprodukt. Mit Vanillin an Stelle von Benzaldehyd färbt sich die Flüssigkeit rotviolett, bevor der Niederschlag entsteht. Die drei zuletzt erwähnten Reaktionen kommen ebenso dem Resorcin wie dem Phloroglucin zu. Mit Nitroprussidnatrium und Kalilauge entsteht eine rote Farbe.

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure spaltet das Iretol eine Methylgruppe ab, es enthält also eine Methoxylgruppe. Mit Benzoylchlorid lässt sich das Iretol in Tribenzoyliretol,

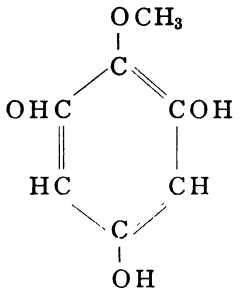
$$C_7H_5O_4(CO.C_6H_5)_3,$$

überführen.

Mit Natriumamalgam in der Kälte behandelt entsteht aus dem Iretol Phloroglucin nach der Gleichung:

$$C_7H_8O_4 + 2H = C_6H_6O_3 + CH_3OH.$$

Hiernach ist also das Iretol als ein methoxyliertes Phloroglucin aufzufassen und ist dafür nur die folgende Konstitutionsformel möglich:



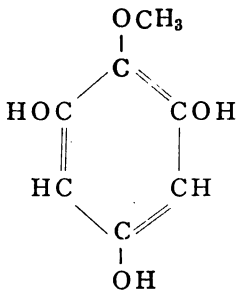
Iretol.

Mit dieser Formel sind die folgenden Zersetzungen des Iretols im Einklang.

Mit Brom giebt Iretol in ätherischer Lösung krystallisierende Substitutionsprodukte, bei Anwesenheit von Wasser tritt eine Zersetzung ein unter Bildung von Hexabromaceton. Bei Anwesenheit von Kalilauge giebt letzteres wieder Bromoform.

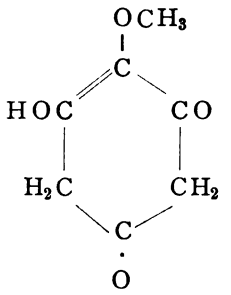
Mit Essigsäure und Natriumnitrit bildet sich das Natriumsalz des Dinitrosoiretols: $C_7H_5NaN_2O_6 + H_2O$.

Beim Erhitzen des Iretols mit verdünnter Salzsäure unter Druck wird unter Abspaltung von Chlormethyl Tetroxybenzol (1. 2. 3. 5) gebildet. Das Iretol scheint in zwei tautomeren Formen bei den verschiedenen Reaktionen aufzutreten.



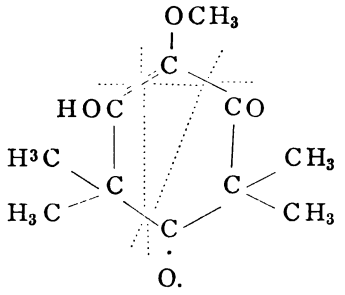
I.

und



II.

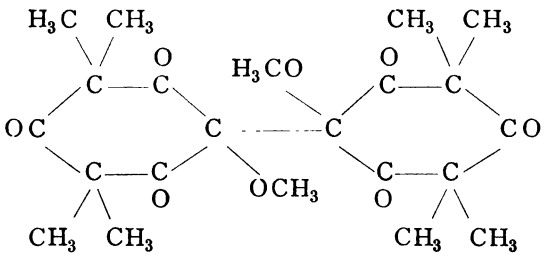
Bei Einwirkung von Jodmethyl oder Jodäthyl entsteht ein Tetraalkyliretol, welches nach Formel II zusammengesetzt ist und daraus abgeleitet werden kann, wenn man die vier Wasserstoffatome am Benzolkern durch CH_3-Gruppen ersetzt. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Benzoyltetramethyliretol. Wird Tetramethyliretol in der Kalischmelze behandelt, so wird es zerlegt in Dimethylmalonsäure, Isobuttersäure und Ameisensäure. Dieses Auseinanderfallen des Moleküls kann man sich in der durch die Punktierung angedeuteten Weise vorstellen.



Mit Natriumamalgam entsteht durch Aufhebung der Doppelbindung im Benzolkern Dihydrotetramethyliretol, $C_{11}H_{18}O_4 + H_2O$.

Wird Tetramethyliretolnatrium mit Eisenchlorid behandelt, so tritt eine Kondensation ein, wobei 2 Moleküle

Tetramethyliretol zusammentreten, unter Bildung von Dehydro-di-tetramethyliretol:



Mit Jodmethyl entsteht aus Tetramethyliretolnatrium Pentamethyliretol, $C_{12}H_{18}O_4$.

Vom Monomethyläther des Iretol sind zwei Isomere möglich, von denen eine als eine weisse, krystallisierte, bei 87° schmelzende Verbindung erhalten wurde.

Nach Besprechung der Produkte, welche sich bei der Spaltung des Ireginins resp. des Iridins bilden, bleibt noch übrig zu ermitteln, in welcher Weise man sich diesen Vorgang denken muss, um weiter zur Konstitutionsformel beider Verbindungen zu gelangen. Aus der Bildung des Dibenzoylirigenins und des Diacetylirigenins erhellt, dass im Irigeninmolekül zwei Phenolhydroxyle vorkommen. Da weiter das diacetylierte Produkt dem Monoacetylderivat gegenüber weniger beständig ist, lässt sich auf verschiedenartige Stellungen der beiden Hydroxyle schliessen.

Die schon oben angedeutete Veränderung, welche sowohl mit dem Iridin wie mit dem Irigenin beim Stehen der alkalischen Lösung vor sich geht, kann als ein Hydrolysierungsprozess aufgefasst werden. Vom hydrolisierten Iridin wurde eine Kalium- und eine Natriumverbindung erhalten, von der Formel

$$C_{24}H_{25}K_3O_{14} \text{ resp. } C_{24}H_{25}Na_3O_{14}.$$

Bei nicht genügendem Ueberschuss an Kalium- resp. Natriumäthylat entstanden stets zweibasische Alkalisalze,

$$C_{24}H_{26}K_2O_{14} \text{ und } C_{24}H_{26}Na_2O_{14}.$$

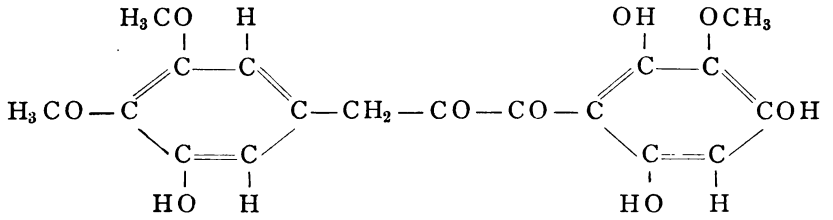
Das hydrolysierte Iridin enthält somit drei Hydroxyle, von denen das eine einen weniger sauren Charakter hat, als die beiden anderen; seine Formel lässt sich also wie folgt ausdrücken:

$$C_{24}H_{26}O_{11}(OH)_3 = C_{18}H_{14}O_5(OH)_3(OC_6H_{11}O_5).$$

Das hydrolysierte Irigenin, welchem die Formel

$$C_{18}H_{14}O_5(OH)_4$$

zukommt, ist eine ziemlich beständige Verbindung. Daraus lässt sich mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass der Iridinsäure- und der Iretolrest, welche sich bei der weiteren Hydrolyse mit kochendem Alkali aus dem Irigeninmolekül abspalten, nicht ätherartig durch Sauerstoff miteinander verbunden sind. Es lässt sich hier vielmehr annehmen, dass eine Kette von Kohlenstoffatomen die Vereinigung der Kerne der Iridinsäure und des Iretols veranlasst. Es würde demnach die folgende Formel den obengenannten Thatsachen entsprechen:

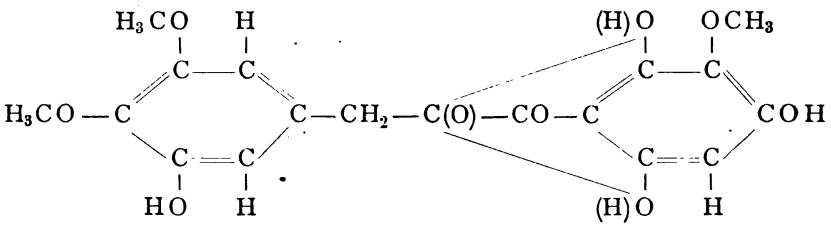


Das hydrolysierte Irigenin würde nach dieser Formel dem Benzil anolog zusammengesetzt sein und somit als ein α-Diketon betrachtet werden müssen. Das Benzil wird bei Anwesenheit von Cyankalium durch Sodalösung in Benzoësäure und Benzaldehyd zerlegt, wäre also obige Formel

richtig, so müsste auch hier eine derartige Aldehydbildung hervorgerufen werden können.

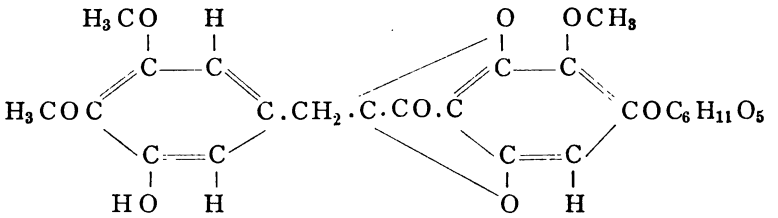
Thatsächlich wird unter geeigneten Umständen aus dem hydrolysierten Irigenin ein Körper erhalten, welcher als ein Aldehydderivat des Iretols zu betrachten ist. Diese Verbindung, welche auch synthetisch aus dem Iretol erhalten werden kann, wird analog dem Verhalten des Irigenins durch heisse Alkalilauge in Ameisensäure und Iretol gespalten.

Um nun aus der Formel des hydrolysierten Irigenins zum Irigenin zu gelangen, muss ein Molekül Wasser abgespalten werden, welcher Vorgang am besten in folgender Formel Ausdruck findet:



Irigenin.

Es wäre also jetzt noch zu ermitteln, an welcher Hydroxylgruppe man sich den Glukoserest gebunden denken muss. Oben haben wir erwähnt, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysierten Iridins eines einen entschieden weniger sauren Charakter hat, als die beiden anderen. Aus dem Verhalten zu Lakmustinktur lässt sich nun darthun, dass dem Iretol stärker saure Eigenschaften zukommen, als der Iridinsäure, und dass somit anzunehmen ist, dass von den drei Hydroxylen des hydrolysierten Iridins das weniger saure sich am Iridinsäurekern befinden wird. Sehr wahrscheinlich wird also der Glukoserest beim Iridin an den Iretolkern gebunden sein, es wäre also die Formel des Iridins zu schreiben:



Iridin.

Crocin,

$C_{44}H_{70}O_{28}$.

In den Blütennarben von *Crocus sativus* L. sind zwei Glykoside[1]) aufgefunden worden: Crocin und Pikrocrocin. Der gelbe Farbstoff der chinesischen Gelbschoten (Früchte von *Gardenia grandiflora*) ist identisch mit dem Crocin. Auch die zu den Scrophulariaceen gehörende *Fabiana indica* soll Crocin enthalten. Weiss gab dem Crocin den Namen „Polychroït".

Darstellung: Zunächst wird der getrocknete Safran durch Aether vom fetten Oel etc. befreit und der kalt wässerige Auszug mit Tierkohle geschüttelt. Letztere enthält nun das Crocin, welches daraus durch Auswaschen mit siedendem Alkohol von 90 Prozent erhalten wird. Beim Verdunsten des Alkohols bleibt eine spröde, gelblichbraune Masse zurück.

Crocin erscheint in zerriebenem Zustande als ein rein gelbes Pulver, welches leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, weniger in absolutem Alkohol, nur spurweise in Aether etc.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit tiefblauer Farbe, die bald in violett, kirschrot und schliesslich

[1]) Quadrat, Journal f. prakt. Chem. 56, S. 68. Rochleder und Mayer, Ebenda 74, S. 1. v. Orth, Ebenda 64, S. 10. Weiss, Ebenda 101, S. 65. Filhol, Compt. Rendus 50, S. 1181. Kayser, Ber. d. d. Chem. Ges. 17 (1884), S. 2228. Fischer, Ebenda 21 (1888), S. 989.

in braun übergeht; durch konzentrierte Salpetersäure wird es mit anfangs blauer, später gelber Farbe gelöst. Crocin wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefällt von Bleiessig, Kalkwasser oder Barytwasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure spaltet es sich in Crocetin und Zucker. Der Zucker, welcher anfangs als ein eigentümlicher Körper mit dem Namen „Crocose" benannt wurde, ist die gewöhnliche Dextrose. Dieselbe Spaltung tritt auch beim Erwärmen mit Alkalien ein. Nach Kayser soll die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\underset{\text{Crocin}}{2\,C_{44}H_{70}O_{28}} + 7\,H_2O = \underset{\text{Crocetin}}{C_{34}H_{46}O_9} + \underset{\text{Glukose}}{9\,C_6H_{12}O_6},$$

während Schunck und Marchlewski diesen Vorgang als sehr unwahrscheinlich betrachten und aus den Kayserschen Zahlen für Crocetin die einfachere Formel: $C_{15}H_{20}O_4$ ableiten.[1])

Crocetin scheidet sich in orangeroten Flocken aus, wenn Crocin mit verdünnter Salzsäure zweckmässig in einem indifferenten Gasstrom der Hitze ausgestellt wird. Es ist leicht löslich in Alkohol und Aether, nur spurweise in Wasser. Auch in wässerigen Alkalien ist es leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiessig, Kalk- und Barytwasser hochrot gefärbte Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung. Konzentrierter Schwefelsäure gegenüber verhält sich das Crocetin wie Crocin.

Pikrocrocin,

$C_{38}H_{66}O_{17}$.

Das Pikrocrocin ist das bittere Prinzip des Safrans und

[1]) A. 278. 349.

kann daraus leicht frei von Farbstoff erhalten werden, da es sich vom Crocin durch seine Löslichkeit in Aether trennen lässt.

Darstellung: Getrockneter Safran wird im Extraktionsapparat mit Aether ausgezogen. Aus der ätherischen Flüssigkeit scheidet sich alsdann allmählich das Glykosid in Krystallen ab. Durch öfteres Abwaschen mit reinem Aether und wiederholte Extraktion werden die Krystalle rein erhalten.

Pikrocrocin bildet schöne, farblose Prismen von bitterem Geschmack, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Chloroform, wenig in Aether. Sein Schmelzpunkt liegt bei 75°.

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren wird das Pikrocrocin gespalten in Glukose und ein Terpen.

$$\underset{\text{Pikrocrocin}}{C_{38}H_{66}O_{17}} + H_2O = 3\,\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,\underset{\text{Terpen.}}{C_{10}H_{16}}$$

Durch Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser wird es in gleicher Weise gespalten. Ob das hierbei gebildete Terpen identisch ist mit demjenigen, welches frei im Safran vorkommt, ist noch nicht entschieden.

Salicaceae.

In der Familie der Salicaceae kommen sehr allgemein verbreitet zwei Glykoside vor, das Salicin und das Populin.

Populin,

$$C_{20}H_{22}O_8 + 2\,H_2O.$$

Dieses Glykosid kommt neben Salicin in der Rinde und reichlicher in den Blättern von *Populus tremula* vor und ist auch in der Rinde und den Blättern von anderen

Pappelarten, sowie in den Blattknospen von *Populus nigra, P. pyramidalis* und *P. monilifera* aufgefunden worden.[1])

Darstellung: Man kocht das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, fällt das Dekokt mit Bleizucker, filtriert, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und dampft ein. Synthetisch kann Populin erhalten werden durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoësäureanhydrid, oder durch Behandlung von Salicin mit Benzoylchlorid. Man kann auch durch Reduktion des Benzoylhelicins mit Natriumamalgam zum Populin gelangen.

Populin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, welches bei 180° schmilzt. Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Wasser von 100° C.; auch durch Alkohol wird es nur wenig gelöst, gar nicht durch Aether. In konzentrierter Essigsäure, mässig verdünnten Mineralsäuren, wie verdünnten Alkalien ist es reichlich löslich. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine amarantrote Lösung. Kalte Salpetersäure oxydiert das Populin zu Benzoylhelicin. In der Hitze entsteht Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Chromsäuremischung erzeugt Salicylaldehyd.

Durch Emulsin wird das Populin nicht angegriffen, wohl aber durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren unter Bildung von Glukose, Benzoësäure und Saligenin:

$$\underset{\text{Populin}}{C_{20}H_{22}O_8} + 2\,H_2O = \underset{}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_7H_6O_2} + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}.$$

In Berührung mit faulem Käse und Kreide entsteht Glukose, Saligenin, benzoësaures Calcium und milchsaures Calcium.

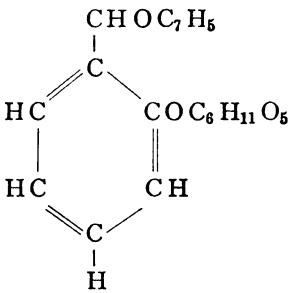
[1]) Braconnot, Annal. d. Chim. et d. Physik (2), 44, S. 296. Piria, ebenda (3), 44, S. 366. Schiff, Ann. d. Ch. u. Ph. 154, S. 1. v. Lippmann, Ber. d. d. Chem. Ges. 12 (1879), S. 1648. Annal. d. Ch. u. Ph. 101, S. 372. Hallwachs, Annal. d. Chim. et d. Physik (3), 34, S. 278. Biot u. Pasteur, Compt. Rend. 34, S. 606. Herberger, Arch. f. Pharm. 46, S. 104; 47, S. 250. Wittstein, Vierteljahr. f. Pharm. 6, S. 47.

Beim Kochen mit Barytwasser oder Kalkmilch zerfällt es in Benzoësäure und Salicin:

$$C_{20}H_{22}O_8 + H_2O = C_{13}H_{18}O_7 + C_7H_6O_2.$$

Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak entstehen Salicin, Benzoësäure und Benzamid.

Durch alle diese Reaktionen, besonders durch die Ueberführung von Populin in Salicin und Benzoësäure und umgekehrt durch die Synthese des Populins aus Salicin und Benzoësäureanhydrid ist das Populin als ein Benzoylsalicin charakterisiert. Seine Konstitutionsformel ist somit die folgende:



Populin.

Salicin,

$C_{13}H_{18}O_7$.

Das Salicin[1]) wurde zuerst in der Rinde von *Salix helix* L. entdeckt, nachher aber auch in vielen anderen *Salix*-Arten und zahlreichen *Populus*-Arten aufgefunden.

---

[1]) Schiff, Ber. d. d. Chem. Ges. 12 (1879), S. 2032; 14 (1881), S. 302. 317; Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 154, S. 1; 210, S. 126; 218, S. 185; Michael, Ber. d. d. Chem. Ges. 15 (1882), S. 1922; Piccard, Ebenda 6 (1873), S. 890; Tiemann u. Reimer, Ebenda 8 (1875), S. 515; Tiemann u. Kees, Ebenda 18 (1885) S. 1955; Weith, Ebenda 10 (1877), S. 979; v. Lippmann, Ebenda 12 (1879), S. 1648; Fischer, Ebenda 27 (1894), S. 2985; Rochleder, Schwarz u. Payr, Journ. f. Pract. Chem. 85, S. 275; Marchand, Ebenda 17, S. 306;

Als salicinhaltig kennen wir: *Salix helix* L., *S. purpurea* L., *S. alba* L.; *S. Lambertina*; *S. incana*, *S. amygdalina*, *S. fissa*, *S. hastata* L., *S. praecox*, *S. pentandra* L., *S. polyandra* Bray, *S. fragilis* L., *S. Russeliana*; *Populus tremula* L., *P. alba*, *P. graeca*, *P. balsamifera* L., während kein Salicin vorzukommen scheint in *Salix vitellina*, *S. caprea* L., *S. viminalis* L., *S. daphnoides* L., *S. babylonica*, *S. bicolor*, *S. triandra*, *S. argentea*, *Populus nigra* L., *P. monilifera* Ait, *P. fastigiata* Poir, *P. balsamea*, *P. virginica*, *P. angulosa* und *P. grandiculata*. Ausser in den Rinden ist Salicin auch in den jungen Zweigen, den Blättern und den weiblichen Blüten der obengenannten Weidenarten und in den Pappelknospen von *Populus pyramidalis*, *P. nigra* und *P. monilifera* enthalten. Auch in den Blütenknospen von *Spiraea ulmaria* L. ist Salicin gefunden worden.

Darstellung: Drei Teile Weidenrinde werden wiederholt mit Wasser ausgekocht, worauf man das erhaltene Dekokt soweit eindampft, bis es neun Teile beträgt. Sodann wird das Extrakt während 24 Stunden mit einem Teil Bleiglätte digeriert und das Filtrat zum Sirup eingedampft. Beim Stehen scheidet sich das Glykosid allmählich aus.

Städeler, Ebenda 72, S. 250; Ranke, Ebenda 56, S. 1; Mulder, Ebenda 18, S. 356; Leroux, Annal. d. Chem. et d. Physik (2) 43, S. 440; Pelouze u. Gay-Lussac, Ebenda (2) 44, S. 220; 48, S. 111; Braconnot, Ebenda 44, S. 296; Seschier, Ebenda 44, S. 418; Piria, Ebenda (2) 69, S. 381; (3) 14, S. 257; (3) 44, S. 366; Ebenda (3) 34, S. 278; Annal. d. Chem. u. Pharm. 56, S. 65; 97, S. 254; Gerhardt, Annal. d. Chem. u. Phys. (3) 7, S. 215; Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. 67, S. 360; Büchner, Ebenda 88, S. 284; Hesse, Ebenda 176, S. 89; Schmidt, Ebenda 119, S. 92; Hallwachs, Ebenda 101, S. 372; Lisenko, Zeitschr. f. Chem. 1864, S. 577; Perkin, Ebenda 1869, S. 126; O. Schmidt, Ebenda 1865, S. 516; Bouchardat, Compt. Rend. 18, S. 299; 19, S. 602; 20, S. 110, 1635; Moitessier, Jahresber. d. Chem. 1866, S. 676; Schabus, Ebenda 1854, S. 628; Herberger, Jahrb. f. Pharm. 1, S. 157; Arch. f. Pharm. (2) 14, S. 304; 46, S. 104; 47, S. 250; Baumann u. Herter, Zeitschr. f. Physiol. Chem. I, S. 244; Munk, Ebenda S. 357; Coppola, Gazz Chim. ital. 8, S. 60; Biot u. Pasteur, Compt. Rend. 34, S. 606; Wehmer u. Tollens, Annal. d. Chem. u. Pharm. 243, S. 321.

Das Salicin krystallisiert im rhombischen System und erscheint gewöhnlich in Form weisser, glänzender Nadeln, Blättchen oder Prismen von stark bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (3,3 : 100 bei 11°), äusserst leicht dagegen in heissem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Lösungen sind linksdrehend. Das Salicin schmilzt bei 201° und erstarrt dann wieder krystallinisch, wird es aber höher, bis 230°—240° erhitzt, so wird es zersetzt unter Bildung von Glykosan und Saliretin. Bei 260° entsteht neben anderen Zersetzungsprodukten Salicylaldehyd.

In kalter, konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salicin mit sehr intensiv roter Farbe. Durch Wasser wird aus dieser Lösung ein roter Niederschlag ausgeschieden, der wohl in Wasser, nicht aber in verdünnter Schwefelsäure löslich ist. Diese rote Verbindung wird mit dem Namen „Rutilin" bezeichnet.

Die Hydrolyse des Salicins kann in zwei Weisen vor sich gehen, je nachdem dabei ein halbes oder ein ganzes Molekül Wasser in die Reaktion eintritt. Wird Salicin mit Emulsin in Berührung gebracht oder mit verdünnten Säuren schwach erwärmt, so wird es unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in Glukose und Saligenin gespalten:

$$\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saligenin.}}{C_7H_8O_2}$$

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder beim Erhitzen mit Wasser auf 150° entsteht an Stelle von Saligenin, Saliretin:

$$2\,\underset{\text{Salicin}}{C_{13}H_{18}O_7} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Saliretin.}}{C_{14}H_{14}O_3}$$

Durch einfaches Erwärmen mit Alkalien wird Salicin nicht angegriffen, während beim Kochen mit starker Alkalilauge Salicylsäure, salicylige Säure und Saliretin auftreten.

Chromsäuremischung oxydiert das Salicin unter Bildung von Salicylaldehyd, Ameisensäure und Kohlensäure. Bei

vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat in verdünnter Lösung entsteht zunächst Glykosalicylsäure. In der Kalischmelze entsteht neben Kohlensäure und Oxalsäure Salicylsäure und schliesslich Phenol. Mit rauchender Salpetersäure wird Oxalsäure und Nitrosalicylsäure erzeugt, schliesslich entsteht auch Pikrinsäure. Bei vorsichtiger Oxydation mit verdünnter Salpetersäure von 1,16 spez. Gew., die nur eine Spur von Stickstoff-di-Oxyd enthält, wird aus dem Salicin Helicoïdin und Helicin erhalten. Durch einen starken galvanischen Strom wird Salicin zerlegt unter Bildung von Glukose, Saligenin, Salicylsäure und Salicylaldehyd.

Mit Chlor, Brom und Jod giebt das Salicin gut charakterisierte Monohalogenverbindungen, in denen die Stellung das Halogenatoms leicht durch das Studium der daraus erhaltenen halogensubstituierten Salicylaldehyde bez. halogensubstituierten Salicylsäuren, welche sich mit schon bekannten Verbindungen als identisch erwiesen, leicht ermittelt werden konnte. Auch kennen wir ein Dichlorsalicin und Trichlorsalicin. Die monohalogen Verbindungen gehen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in die tetracetylierten Verbindungen über:

Monochlorsalicin, $C_{18}H_{17}ClO_7$,	schmilzt bei 154°,
Monobromsalicin, $C_{18}H_{17}BrO_7$,	„ „ 170°,
Monojodsalicin, $C_{18}H_{17}JO_7$,	„ „ 192°,
Monochlortetracetylsalicin, $C_{13}H_{13}Cl(OC_2H_3)_4O_7$,	„ „ 142°,
Monobromtetracetylsalicin, $C_{13}H_{13}Br(OC_2H_3)_4O_7$,	„ „ 148°,
Monojodtetracetylsalicin, $C_{13}H_{13}J(OC_2H_3)_4O_7$,	„ „ 119°.

Mit Natriumaethylat entsteht $NaC_{13}H_{17}O_7$, und mit Bleiessig $Pb_2C_{13}H_{14}O_7$. Salicin giebt mit Aethyljodid einen Tetraethyläther, mit Essigsäureanhydrid ein Tetracetylsalicin von der Zusammensetzung $C_{13}H_{14}(C_2H_5)_4O_7$, resp. $C_{13}H_{14}(OC_2H_3)_4O_7$. Mit Benzoylchlorid erhält man je nach den Versuchsbedingungen Monobenzoylsalicin, Dibenzoylsalicin oder Tetrabenzoylsalicin.

Monobenzoylsalicin, $C_{13}H_{17}(OC_7H_5)O_7 + 2H_2O$, ist identisch mit Populin.

Saligenin, $C_6H_4(CH_2OH)(OH)$, entsteht, wie schon erwähnt, bei der Spaltung von Salicin durch Emulsin, Speichel oder verdünnte Mineralsäuren. Es bildet bei 82° C. schmelzende, bei 100° sublimierende, glänzende Tafeln, die sich in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Halogensubstituierte Saligenine entstehen leicht durch Hydrolyse der betreffenden Halogensalicine.

Bei der Oxydation geht Saligenin in Salicylaldehyd und Salicylsäure über. Synthetisch wird das Saligenin erhalten durch Reduktion von Salicylsäurealdehyd unter Einwirkung von naszierendem Wasserstoff. Saligenin ist somit als Salicylalkohol (Orthooxybenzylalkohol) anzusehen.

Saliretin, welches beim Kochen des Salicins mit verdünnten Mineralsäuren entsteht, bildet einen gelblich-weissen, harzartigen, schmelzbaren, in Alkohol, Eisessig und Aether leicht löslichen Körper. Bei der Oxydation mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Saliretin weder Salicylsäurealdehyd noch Salicylsäure. Beim Erhitzen mit Glycerin während acht Stunden auf 100° geht es in Salireton, $C_{14}H_{12}O_3$, über.

Salireton bildet farblose, bei 121,5° C. schmelzende Blättchen oder Nadeln, die in Wasser sich kaum lösen. Saliretin kann man sich als Anhydrid des Saligenins denken; es wäre demnach wie folgt zu formulieren:

$$C_6H_4OH.CH_2.O — C_6H_4.CH_2OH.$$

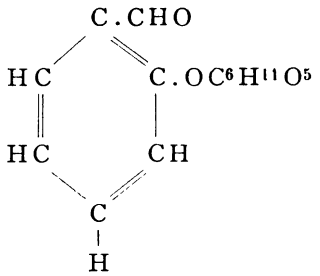
Helicin, $C_{13}H_{16}O_7 + {}^3/_4 H_2O$, entsteht neben Helicoïdin bei vorsichtiger Oxydation des Salicins mit verdünnter Sal-

petersäure. Synthetisch wurde es von Michaël dargestellt durch Vermischen der alkoholischen Lösungen von Acetochlorhydrose und Salicylaldehydkalium nach der Gleichung:

$$C_6H_7ClO_5(C_2H_3O)_4 + C_6H_4OKCHO + 4\,C_2H_5OH =$$
Acetochlorhydrose Salicylaldehydkalium

$$= C_6H_{11}O_5O.C_6H_4CHO + KCl + 4\,C_2H_3O.C_2H_5$$
Helicin.

Aus letzterer Entstehungsweise ergiebt sich ohne weiteres die Konstitutionsformel des Helicins; es muss als ein Glykosido-Salicylaldehyd angesehen werden.



Helicin.

Helicin bildet feine, weisse, büschelig oder strahlig vereinigte Nadeln, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol, unlöslich in Aether. Bei 174—175° schmilzt das Glykosid, bei höherer Temperatur treten Dämpfe von Wasser und etwas Salicylaldehyd auf, während sich die Hauptmenge selbst bei anhaltendem Erhitzen auf 200° nur in Isohelicin umwandelt. Eisenchlorid sowie Bleiessig lassen die wässerige Helicinlösung unverändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Helicin mit gelber Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird aus der Lösung Salicylaldehyd abgeschieden.

Warme verdünnte Mineralsäuren und wässerige Al-

kalien sowie Emulsin spalten das Helicin in Dextrose und Salicylaldehyd.

$$\underset{\text{Helicin}}{C_6H_{11}O_5OC_6H_4CHO} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Salicylaldehyd.}}{C_6H_4OHCHO}$$

Bei der Gärung mit Hefe entsteht ebenfalls Salicylaldehyd. Wird Helicin mit Natriumamalgam oder mit Zink und verdünnter Schwefelsäure reduziert, so entsteht daraus Salicin. Da es die Aldehydgruppe enthält, giebt es ähnlich wie das Glukovanillin die verschiedenen Reaktionen der Aldehyde. Es färbt eine Lösung von Rosanilin in überschüssiger schwefliger Säure rotviolett; mit p-Diazobenzolsulfonsäure und einem Körnchen Natriumamalgam giebt es eine rotviolette Färbung. Mit Ammoniakgas entsteht ein sehr leicht zersetzbares, in Alkohol und Wasser lösliches Additionsprodukt. Mit Natriumdisulfit bindet sich das Helicin zu Helicinnatriumdisulfit: $C_{13}H_{16}O_7SO_3NaH$, auch ist ein Helicinleucisodisulfit, $C_{13}H_{16}O_7C_6H_{13}NO_2SO_3H_2$, dargestellt worden.

Durch Chlorierung und Bromierung ensteht Monochlorhelicin, durch Oxydieren können Acetyl- und Benzoylderivate des Helicins erhalten werden.

Isohelicin ist eine amorphe Modifikation des Helicins, welche entsteht, wenn letzteres auf 180—185° erhitzt wird, oder wenn man es nach vorherigem Befeuchten mit 1 Proz. Salpetersäure an der Luft liegen lässt und schliesslich auf 110—115° erhitzt. Es bildet ein in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliches Pulver, welches sich bei 250° ohne zu schmelzen vollständig zersetzt. Mit kochender, verdünnter Schwefelsäure wird es langsam in Dextrose und Salicylaldehyd gespalten. Durch Lösen in schwach erwärmter, sehr verdünnter Salzsäure geht das Isohelicin wieder in gewöhnliches krystallisiertes Helicin über. Beim Uebergang von Helicin in Isohelicin werden die Aldehyd-

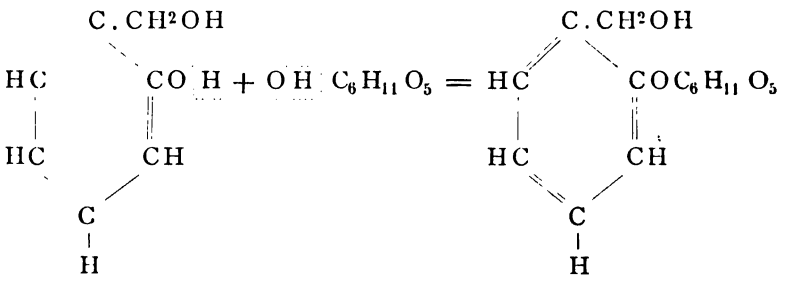
eigenschaften eingebüsst; das Isohelicin bindet sich nicht mehr mit Ammoniakgas und färbt die Lösung von Rosanilindisulfit nicht.

Helicoïdin, $C_{26}H_{34}O_{14} + H_2O$, welches sich ebenfalls beim Behandeln von Salicin mit verdünnter Salpetersäure bildet, wird als eine Verbindung von Helicin mit Salicin betrachtet: $C_{26}H_{34}O_{14} = (C_{13}H_{16}O_7 + C_{13}H_{18}O_7)$.

Helicoïdin krystallisiert in farblosen, dem Helicin ähnlichen Nadeln und wird durch verdünnte Säuren gespalten in Glukose, Salicylaldehyd und Saliretin. Mit Emulsin entsteht Glukose, Salicylaldehyd und Saligenin.

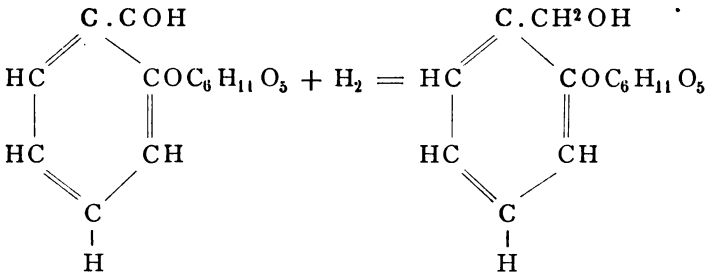
Konstitution des Salicins.

Aus den bekannten Thatsachen lässt sich ohne Schwierigkeit die Konstitutionsformel des Salicins ableiten. Durch Spaltung unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser entsteht Glukose und Saligenin. Da nun Saligenin als Orthooxybenzylalkohol aufgefasst werden muss, kann man sich den Glukoserest im Salicinmolekül nur an der Stelle der OH-Gruppe gebunden denken.



Saligenin Glukose Salicin.

Das gleiche ergiebt sich auch aus der Bildung des Salicins durch Reduktion des Helicins, dessen Konstitution durch die Synthese sicher gestellt ist.



Helicin Salicin.

Dem Helicin verwandte künstliche Glykoside.

Infolge der Aldehydnatur des Helicins lassen sich aus diesem Glykoside durch Kondensation mit anderen Aldehyden oder mit Ketonen in schwach alkalischer Lösung kohlenstoffreichere Glykoside aufbauen. Bis jetzt kennen wir:

o-Cumaraldehydglykosid (Gluko-o-Cumaraldehyd).

Dieser Körper entsteht durch Kondensation von Helicin und Acetaldehyd in einer durch Natronlauge schwach alkalisch gehaltenen Lösung:

$$\underset{\text{Helicin}}{C_6H_{11}O_5 . OC_6H_4COH} + \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH^2 . COH} =$$

$$= \underset{\text{o-Cumaraldehydglykosid.}}{C_6H_{11}O_5 . O . C_6H_4CH : CH . CHO} + H_2O$$

Es schmilzt bei 199°, ist in Alkohol und Wasser nur in der Wärme leicht löslich und löst sich nicht in Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung ist linksdrehend. Durch Emulsin wird dieser Körper in Dextrose und o-Cumaraldehyd gespalten, ebenso durch verdünnte Mineralsäuren. Es tritt hierbei jedoch eine Verharzung des Aldehydes ein.

o-Cumaralkoholglykosid (Gluko-o-Cumaralkohol)
entsteht durch Reduktion des vorhergehenden Glykosids mit Natriumamalgam:

$$C_6H_{11}O_5OC_6H_4CH:CH.CHO + H_2 =$$
o-Cumaraldehydglykosid
$$= C_6H_{11}O_5OC_6H_4CH:CH.CH^2OH$$
o-Cumaralkoholglykosid.

Feine, weisse, in Alkohol leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 115°, welche von konzentrierter Schwefelsäure ähnlich wie das Salicin mit roter Farbe gelöst werden. Emulsin spaltet es in Dextrose und o-Cumaralkohol.

o-Cumarsäuremethylketonglykosid (Gluko-o-Cumarsäuremethylketon)
wird gebildet, wenn Helicin und Aceton in schwach alkalischer Lösung aufeinander einwirken.

$$C_6H_{11}O_5OC_6H_4CHO + CH_3COCH_3 =$$
$$= C_6H_{11}O_5OC_6H_4CH:CH.COCH_3 + H_2O.$$

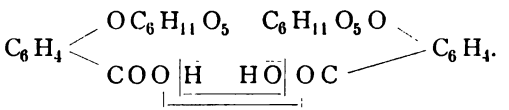
Es bildet feine, hellgelbe Nadeln, welche sich in kaltem Wasser schwer lösen, in Aether unlöslich sind und den Schmelzpunkt 192° besitzen. Mit Emulsin entsteht Dextrose und o-Cumarsäuremethylketon. Als Nebenprodukt der Bildung dieses Glykosids entsteht: Digluko-o-Cumarketon,

$$C_6H_{11}O_5 . OC_6H_4 . CH:CH.CO.CH:CH.C_6H_4O . C_6H_{11}O_5 + 4H_2O,$$

welches bei der Hydrolyse Dextrose und Di-o-Cumarketon giebt. Diese Reaktion tritt nur ein mit 2% Schwefelsäure bei 100°, nicht aber mit Emulsin, welches die Verbindung unverändert lässt. Es schmilzt bei 257° und wird durch konzentrierte Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst.

Salicylsäureglykosid (Glukosalicylsäure)
konnte in reinem Zustande nicht dargestellt werden. Diese

Verbindung entsteht bei der Oxydation des Salicins. Man kennt dagegen das Anhydrid des Salicylsäureglykosids; dasselbe wurde von Michaël[1]) durch Einwirkung von einem Molekül Dinatriumsalicylat auf zwei Moleküle Acetochlorhydrose erhalten. Man kann sich das Anhydrid zusammengesetzt denken aus zwei Molekülen Salicylsäureglykosid unter Austritt von einem Molekül Wasser:



Das Anhydrid krystallisiert in schönen Nadeln vom Schmelzpunkte 184°; dieselben sind unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, löslich in heissem Alkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird das Anhydrid in Dextrose und Salicylsäure gespalten.

In der Familie der Betulaceae kennen wir das Glykosid Gaultherin, welches in *Betula lenta* vorkommt.

Fagaceae.

Quercitrin,

$C_{21}H_{22}O_{12}$.

Quercitrin[2]) ist der glykosidische Farbstoff aus der Rinde und dem Splint von *Quercus tinctoria* W. In verschiedenen anderen Pflanzen sind Farbstoffe gefunden

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. 15 (1882), S. 1922.

[2]) Schiff, Annal. d. Chem. u. Pharm. 156, S. 1; Bolley, Ebenda 37, S. 101; 115, S. 54; Rigaud, Ebenda 90, S. 283; Hlasiwetsch, Ebenda 96, S. 123; 112, S. 96; 127, S. 362; 142, S. 237; Zwenger u. Dronke, Ebenda 123, S. 145; Suppl. I, S. 257; Chevreul, Journ. d. Chim. Medic. 6, S. 158; Brandt, Arch. d. Pharm. 21, S. 25; Liebermann u. Hamburger, Ber. d. d.

worden, welche teilweise mit dem Quercitrin identisch sind, oder mit demselben in näherer chemischer Beziehung stehen. So soll das in den Blättern und Blüten der Rosskastanie vorkommende Queraescetrin mit dem Quercitrin identisch oder isomer sein, auch wurde die Anwesenheit von quercitrinartigen Körpern in den Blüten von *Reseda luteola* L., im chinesischen Thee, in den Weinblättern, im Sumach, im Hopfen, in den Eschenblättern und in *Carya tomentosa* als wahrscheinlich hingestellt, etwas bestimmtes kann indessen über diese angeblichen Vorkommnisse noch nicht mitgeteilt werden.

Darstellung: Die zerkleinerte Rinde von *Quercus tinctoria* wird sechs Stunden lang mit Alkohol von 85% gekocht, der Auszug durch Abdestillieren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, worauf die Verunreinigungen unter Zusatz von Essigsäure durch alkoholische Bleiacetatlösung sorgfältig ausgefällt werden. Das Filtrat wird nach Entfernung des überschüssigen Bleis durch Schwefelwasserstoff zur Trockne verdampft, der Rückstand alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrierten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt, und das so erhaltene Produkt durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt.

Das Quercitrin krystallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in deutlichen, hellgelben, silberglänzenden Nadeln

Chem. Ges. 12 (1879), S. 1178; Liebermann, Ebenda 17 (1884), S. 1680; Förster, Ebenda 15 (1882), S. 214; Neubauer, Ebenda 4 (1872), S. 800; Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. 1875, S. 233; 1873, S. 127; Stein, Journ. f. prakt. Chem. 85, S. 351; 106, S. 1; Rochleder, Ebenda 77, S. 34; 98, S. 379; 100, S. 247; Ginthl, Ebenda 104, S. 491; Bolley, Ebenda 91, S. 238; Hlasiwitsch u. Pfaundler, Ebenda 94, S. 65; Smith, Amer. Journ. of Pharm. 51, S. 118; Mandelin, Jahresber. 1883, S. 1369; Bolley, Dingl. polyt. Journ. 162, S. 143; Edler, Ebenda 231, S. 445, 526; Schützenberger u. Paraf, Ztschr. f. Chem. 1862, S. 41; Gautier, Bull. soc. Chim. Paris (2), 33, S. 582; Raymann, Ebenda II, 47, S. 668; Herzig, Monatsheft f. Chem. 6, S. 863, 884; 5, S. 72; Hlasiwetz u. Malin, Journ. f. prakt. Chem. I, 101, S. 109; Schunck, Pharm. Journ. and Trans. III, S. 672; Kostanecki u. Tambor, Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 2302.

oder gestreckten Blättchen. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol, schwer in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser und in Aether. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Quercitrins liegt bei 168,7° bei höherer Temperatur giebt das Quercitrin ein Sublimat von Quercetin. Das lufttrockene Quercitrin schmilzt bei 173—176°. Die Lösungen werden durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt. Durch basisches wie durch neutrales essigsaures Blei wird es ziemlich vollständig gefällt, der Niederschlag löst sich leicht in Essigsäure. Gold- und Silbersalze werden schon in der Kälte reduziert, Fehling'sche Lösung unterliegt der Reduktion dagegen erst bei anhaltendem Kochen. Von Ammoniak und Alkalien wird das Quercitrin sehr leicht gelöst, die Lösungen färben sich an der Luft braun. Liebermann gab dem Quercitrin die Formel $C_{36}H_{38}O_{20}$, aus den ausführlichen Untersuchungen von J. Herzig hat sich jedoch ergeben, dass die Formel $C_{21}H_{22}O_{12}$ sein muss. Beim Kochen des Quercitrins mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure tritt unter Aufnahme von einem Molekül Wasser eine Spaltung in Rhamnose und Quercetin[1]) ein:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}C_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Diese Spaltung tritt auch, jedoch viel langsamer, ein, wenn Quercitrin mit Wasser auf 110° erhitzt wird. Emulsin ist ohne Einwirkung. Nach Wachs[2]) soll die Formel des Quercitrins nicht $C_{21}H_{22}O_{12}$ sondern $C_{21}H_{20}O_{11}$ sein, der von Herzig analysierte Körper soll also noch Wasser enthalten haben. Er stellt demzufolge die Spaltungsgleichung:

$$C_{21}H_{20}O_{11} + 2\,H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7$$

auf. Auch der Zucker, dessen Zusammensetzung in exsiccatortrockenem Zustande als $C_6H_{14}O_6$ gefunden wurde, ver-

[1]) Herzig u. Smoluchowski, Mon. f. Ch. 14, p. 58.

[2]) Rudolph Wachs. Vergleich. Unters. des Quercitrins und der ihm ähnl. Verbindung. Inaug. Dissert. Jürgew 1893.

liert bei 100° noch ein Molekül Wasser und entspricht somit der Formel $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Nach dieser Annahme wäre also die Spaltungsgleichung wie folgt zu schreiben:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{21}H_{20}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Wachs nimmt auch an, dass es neben dem Quercitrin der Quercitronrinde und der Kastanie noch eine ganze Gruppe Quercitrine, $C_{27}H_{30}O_{16}$, giebt z. B. das Kola-, Kapern-, *Thuja*- und *Sophora*-Quercitrin, welche sämtlich bei der Hydrolyse neben Rhamnose und Quercetin noch Glukose abspalten:

$$\underset{\text{Quercitrin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Quercetin.}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7$, entsteht, wie schon oben gesagt, bei der Spaltung von Quercitrin und verschiedenen, dem Quercitrin ähnlichen Pflanzenstoffen. Die diese Glykoside führenden Pflanzen enthalten das Quercetin auch fertig gebildet; so wurde dasselbe gefunden in den chinesischen Gelbbeeren, in den Blättern und Blüten der Rosskastanie, in den Beeren von *Hippophaea rhamnoïdes* und in den grünen Teilen von *Calluna vulgaris*, in *Podophyllum peltatum*, in den Kelchblättern welche die Samen von *Rumex obtusifolius* umgeben u. s. w. Perkin und Hummel haben in letzter Zeit auch den Farbstoff der Zwiebelschalen als identisch mit dem Quercetin erkannt.[1]) Mit dem Quercetin in naher Beziehung stehen das Rhamnetin der Rhamnusarten, welches als Monomethylquercetin, und das Fisetin des Fisetholzes, welches als ein Monooxyquercetin zu betrachten ist, auch kommt in den Blättern und Stengeln von *Tamaris gallica* und *Tamaris africana* ein Farbstoff vor, der als Methyläther des Quercetins zu betrachten ist. Das Quercetin kann auch durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Rhamnetin erhalten werden.

[1]) J. Ch. Soc. 69, p. 1295.

Es bildet ein citronengelbes, krystallinisches Pulver, welches wenig löslich ist in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser. In kaltem, absolutem Alkohol löst es sich ebenfalls sehr schwer, leichter jedoch in siedendem Alkohol. In Aether ist es schwer löslich. Beim raschen Erhitzen schmilzt es ohne wesentliche Zersetzung bei ungefähr 250°. Wachs giebt als Schmelzpunkt des wasserfreien Quercetins 299° (korr.) an. Es sublimiert in höherer Temperatur teilweise unzersetzt. In Ammoniak und wässerigen Alkalien löst sich das Quercetin mit goldgelber Farbe, an der Luft färbt sich diese Lösung dunkel. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv grün gefärbt, die grüne Farbe geht beim Erwärmen in dunkelrot über. Mit Bleizucker entsteht ein ziegelroter Niederschlag. Quercetin reduziert die Lösung von salpetersaurem Silber schon in der Kälte, Goldchlorid sowie alkalische Kupferlösung werden erst in der Siedehitze reduziert. Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder beim vorsichtigen Schmelzen mit wässerigem Kaliumhydrat entsteht Phloroglucin, Quercetinsäure und Paradatiscetin (Paradescetin). Wird die Erhitzung fortgesetzt, so entsteht Quercimerinsäure anstatt Quercetinsäure. Da die für diese Verbindungen in der Litteratur angegebenen Formeln sich sämmtlich auf die Annahme gründen, dass dem Quercitrin die Formel $C_{36}H_{38}O_{20}$ und dem Quercetin die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ zukomme, dürften dieselben hier besser unerwähnt bleiben. Durch zehnstündiges Kochen mit 10-prozentiger alkoholischer Kalilauge wird das Quercetin unter Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure zersetzt, während beim Behandeln mit chlorsaurem Kalium und Salzsäure nur Protocatechusäure entsteht. Durch Reduktion mit Natriumamalgam soll ein roter, mit Alkalien sich grün färbender Körper gebildet werden (Steins Paracathamin). Mit Aethyl- und Methyljodid giebt das Quercetin eine Tetra-Aethyl- resp. Tetra-Methylverbindung. Diese alkylierten Quercetine geben wieder mono-acetylierte Verbindungen.

Tetramethylquercetin, $C_{15}H_6O_7(CH_3)_4$, Schmp. 156°—157°,

Teträthylquercetin, $C_{15}H_6O_7(C_2H_5)_4$, Schmp. 120°—122°,

Monoacetyltetramethylquercetin, $C_{15}H_5O_7(CH_3)_4(OC_2H_3)$,

Monoacetylteträthylquercetin, $C_{15}H_5O_7(C_2H_5)_4(OC_2H_3)$,

Pentaacetylquercetin, $C_{15}H_5O_7(OC_2H_3)_5$, entsteht beim Acetylieren des Quercetins.

Aus den Bestimmungen der Acetyl- und Methoxyl-(resp. Aethoxyl-)gruppen im Acetylmethylquercetin lässt sich nun ganz bestimmt schliessen, dass in dieser Verbindung das Verhältnis zwischen Acetyl- und Alkylgruppen 1 : 4 sein muss. Auf eine Acetylgruppe sind also 4 Alkylgruppen vorhanden. Die früher als Hexalkyl-, Diacetylhexalkyl- und als Octacetyl-Quercetin beschriebenen Verbindungen müssen also als Tetramethyl(Aethyl)quercetin, Monoacetyltetramethyl(Aethyl)quercetin und Pentacetylquercetin betrachtet werden. Dass hier nicht etwa die doppelte Molekularformel angenommen werden muss, ergiebt sich aus dem Umstande, dass bei der Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann für Quercetin 302 und für Acetyläthylquercetin 402 gefunden wurde. Alle diese Thatsachen sind mit der Formel $C_{15}H_{10}O_7$ im Einklang. Bei der Behandlung von Tetraäthylquercetin mit Brom entsteht Dibromteträthylquercetin, $C_{23}H_{24}OBr_2$. Diese Verbindung lässt sich nicht in gewöhnlicher Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat acetylieren, wohl aber mit Essigsäureanhydrid und Chlorzink. Dies weist auf die interessante Thatsache hin, dass das Hydroxyl in diesem Bromprodukt abgeschwächt ist. Aus diesem Verhalten ergiebt sich, dass im Molekül vier freie Hydroxylgruppen vorkommen, welche durch Alkylreste ersetzt werden können, und eine, welche nur mit Acetyl reagiert. Besondere Erwähnung verdient hier noch der Umstand, dass das gelbe tetraalkylierte Produkt beim Acetylieren seine Farbe verliert und weiss wird, eine Eigenschaft, welche uns an das Euxanthon erinnert, da auch letzteres, obwohl gelb, ganz weisse Acetylprodukte liefert.

Beide Verbindungen sind in Schwefelsäure selbst bei der Wasserbadtemperatur ohne jede Zersetzung löslich. Beim Erhitzen des Tetraäthylquercetins mit alkoholischem Kali im zugeschmolzenem Rohre entsteht Diäthylprotocatechusäure. Aus dem Mengenverhältnis der bei dieser Reaktion entstandenen Verbindung lässt sich schliessen, dass das Quercetin zweimal den Rest der Protocatechusäure präformiert enthält. Methylquercetin ist identisch mit Methylrhamnetin, letzteres giebt mit Jodwasserstoffsäure Quercetin. Die Aethylderivate des Quercetins und des Rhamnetins sind verschieden. Das Aethylquercetin schmilzt bei 120° bis 122°, Aethylrhamnetin bei 106°—108°. Diese Thatsache ist nur durch die Annahme zu erklären, dass das Rhamnetin selbst schon ein theilweise methyliertes Quercetin darstellt. Auf Grund des verschiedenen Verhältnisses der Hydroxylgruppen ist es wahrscheinlich, dass ein O acetonartig gebunden ist. Quercetin ist ähnlich wie Fisetin im Stande sich mit Schwefelsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure zu gut krystallisierten Verbindungen zu vereinigen, auf ein Molekül des Farbstoff enthalten dieselben ein Molekül der betreffenden Säure. Zur Herstellung fügt man zu der siedenden Lösung des Quercetins in Eisessig die Säure hinzu. Diese Additionsprodukte werden fast augenblicklich durch Wasser in die ursprünglichen Bestandteile zerlegt.

Paradatiscetin (Paradescetin) entsteht, wenn Quercetin mit sehr verdünnter Kalilauge gekocht wird. Es krystallisiert in gelblichen, in Aether schwer löslichen, in Wasser unlöslichen Nadeln und bildet mit den alkalischen Erden in Nadeln krystallisierende Salze. Kohlensäure wird von dem Paradatiscetin aus ihren Salzen ausgetrieben. Quercetinsäure bildet feine, seidenglänzende Nadeln, Quercimerinsäure kleine Prismen. Kostanecki und Tambor haben auf das analoge Verhalten bei der Spaltung des Chrysins und des Quercetins hingewiesen und auf Grund

davon eine Constitutionsformel für das Quercetin aufgestellt. Chrysin, welches sich von dem Quercetin durch einen Mindergehalt von drei Atomen Sauerstoff unterscheidet, spaltet sich bei der Kalibehandlung nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chrysin}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3\,H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Benzoësäure}}{C_6H_5COOH} + \underset{\text{Essigsäure.}}{CH_3COOH}$$

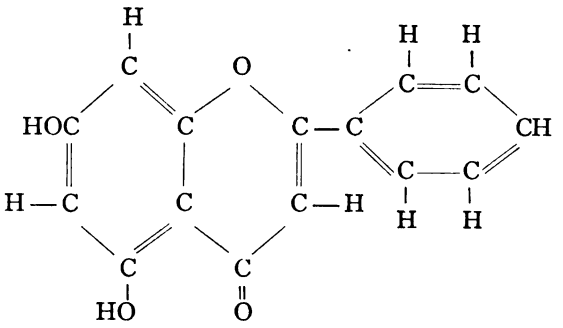
Eine analoge Spaltung des Quercetins würde nun nach folgender Gleichung vor sich gehen müssen:

$$C_{15}H_{10}O_7 + 3\,H_2O =$$
$$= \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + \underset{\text{Protocatechusäure}}{C_6H_3(OH)_2COOH} + \underset{\text{Glycolsäure.}}{CH_2OH\,.\,COOH}$$

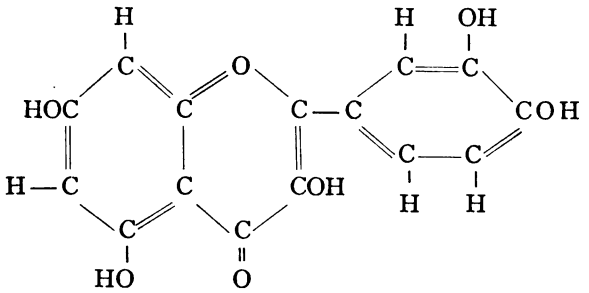
Obwohl nun das Auftreten von Glycolsäure nicht beobachtet worden ist, wissen wir doch, dass unter geeigneten Umständen Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet werden. Sehr wahrscheinlich ist es nun, dass hier der Glycolsäurerest bei der einfachen Spaltung an dem Phenol gebunden bleibt, ähnlich wie dies beim Fisetin der Fall ist:

$$C_{15}H_{10}O_6 + 2\,H_2O = \underset{\text{Proto-catechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Fisetol.}}{C_8H_8O_4}$$

Bei dieser Annahme können wir leicht zur Constitutionsformel des Quercetins gelangen. Das Quercetin liefert bei der Kalischmelze dasselbe Phenol wie das Chrysin, man braucht somit in der Chrysinformel nur statt des Benzoësäure- und Essigsäurerestes den Protocatechusäure- resp. Glycolsäurerest zu setzen.



Chrysin



Quercetin.

Moraceae.

Antiarin,

$C_{27}H_{42}O_{10}$.

Nachdem zuerst Pelletier und Caventou auf die Anwesenheit eines giftigen Körpers hingewiesen hatten, wurde das Antiarin von Mulder aus dem zur Herstellung eines Pfeilgiftes (*Upas antiar*) benutzten Milchsaftes von *Antiaris toxicaria* rein isoliert.[1]) In der Rinde

[1]) Pelletier und Caventou, Annal. d. Chem. u. Physik (2), 26, S. 357; Mulder, Annal. d. Chem. u. Pharm. 28, S. 305; de Vry und Ludwig, Journ. f. prakt. Chem. 103, S. 253; Kiliani, Arch. f. Pharm. 1896, S. 446.

von *Streblus asper* soll ein dem Antiarin ähnliches Glykosid vorkommen.

Darstellung: Der Milchsaft wird zuerst 6 mal mit Aether ausgeschüttelt, zur Entfernung der grössten Menge des Harzes und des Antiarols. Die durch fraktionierte Präzipitation mit starkem und zuletzt mit absolutem Alkohol gereinigte Flüssigkeit wird verdampft und der Rückstand mässig mit Wasser verdünnt, worauf sich, namentlich in der Kälte, rasch die charakteristischen Krystalle des Antiarins bilden. Das Glykosid bildet sehr charakteristische, rautenförmige Blätter, von welchen manchmal zwei Ecken abgestumpft sind. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Bei 220° beginnt es zu erweichen, bei 225° ist es ganz geschmolzen. Antiarin hat die Zusammensetzung $C_{27}H_{42}O_{10} + 4H_2O$; es enthält keine Methoxylgruppe.

Eisenhaltige Schwefelsäure wird durch eine Spur des Glykosids zuerst intensiv goldgelb gefärbt; nach kurzer Zeit schlägt die Farbe in gelbrot um. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird Antiarin gespalten in Antiarigenin und Antiarose:

$$\underset{\text{Antiarin}}{C_{27}H_{42}O_{10}} = \underset{\text{Antiarigenin}}{C_{21}H_{30}O_5} + \underset{\text{Antiarose,}}{C_6H_{12}O_5}$$

also ohne Wasseraufnahme.

Antiarigenin ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Alkohol; es krystallisiert in glänzenden Nadeln. Bei 170° färbt es sich intensiv gelb, schmilzt aber erst gegen 180°.

Eisenhaltige Schwefelsäure löst Antiarigenin unter den gleichen Farbenerscheinungen, wie sie beim Antiarin beschrieben sind, nur tritt gleichzeitig eine grüne Fluorescenz auf.

Antiarose wurde nicht krystallisiert erhalten, jedoch gelang es leicht durch Oxydation mittelst Brom das Lacton

einer Antiaronsäure zu erhalten. Das Lacton bildet monosymetrische, derbe Prismen von epidotähnlichem Habitus, ganz verschieden von denen des Lactons der Rhamnonsäure. Sie beginnen bei 168° zu erweichen und sintern dann allmählich (bis 180°) zusammen.

Antiarose ist somit ein mit der Rhamnose isomerer Zucker.

Urticaceae.

Weiser[1]) hat aus der *Pilea pumila* ein krystallisiertes Glykosid erhalten, indem er die Pflanze mit Alkohol auszog. Näheres ist hierüber nicht bekannt.

Proteaceae.

Leucoglykodrin.

Diese glykosidische Verbindung[2]) wird aus den Blättern von *Leucodendron concinuum* erhalten, wenn man das alkoholische Extrakt mit Bleiacetat reinigt und das Filtrat etwas konzentriert. Beim weiteren Eindampfen der Filtrate wird noch ein krystallisierter, nicht glykosidischer Bitterstoff, das Leucodrin, erhalten. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether erhält man das Leucoglykodrin als ein weisses, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches keinen deutlich ausgesprochenen Schmelzpunkt zeigt. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten gallertartig ab. Das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ wurde in alkoholischer Lösung zu — 40,25° gefunden. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Leucoglykodrin mit

[1]) Americ. Journ. of Pharm., Vol. 60, Nr. 8 (1888), S. 390.

[2]) E. Merck, Jahresbericht 1895, S. 1.

gelber Farbe, welche beim Erhitzen von rotgelb und dunkelrot in braunrot übergeht. Seine Formel ist $C_{27}H_{42}O_{10}$ oder $C_{27}H_{44}O_{10}$. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Zucker und einen zweiten, nicht krystallinischen Körper gespalten, welcher mit Essigsäureanhydrid ein krystallisiertes Acetylderivat liefert. Die Art des gebildeten Zuckers konnte nicht sichergestellt werden.

Santalaceae.

Osyritin.

Aus den Blättern des Cap-Sumachs, *Osyris Compressa,* hat Perkin[1]) ein anscheinend an Tannin gebundenes Glykosid erhalten. Das Osyritin giebt bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure Quercetin und Glukose, soll aber nicht mit einem der bekannten quercitrinartigen Körper aus andern Pflanzen identisch sein.

Polygonaceae.

Diese Familie ist charakterisiert durch den Gehalt einiger Pflanzen an Glykosiden, welche zu Oxymethylanthrachinon in direkter Beziehung stehen. Die glykosidischen Verbindungen selbst scheinen so locker gebunden zu sein, dass sie schon in der Pflanze oder jedenfalls durch den Einfluss von in derselben enthaltenen Fermenten in die Komponenten Glukose und ein Oxymethylanthrachinon zerlegt werden. Bisher ist nur ein Glykosid, Polygonin, als solches erhalten worden, während die Anwesenheit eines Glykosids, Chrysophan, durch verschiedene Reaktionen nachgewiesen ist. Die Spaltungsprodukte sind jedoch in mehreren Pflanzen nachgewiesen worden.

---

[1]) Americ. Journ. of Pharm. 1897, Nr. 12, S. 622.

Polygonin,

$C_{21}H_{20}O_{10}$,

soll neben einem zweiten Glykosid und freiem Emodin in der Wurzel von *Polygonum cuspidatum* vorkommen und wurde früher schon unter dem Namen Cuspidatin beschrieben.[1]) Es besteht aus glänzenden, gelben, bei 202—203° C. schmelzenden Nadeln, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren in Glukose und Emodin zerfallen:

$$\underset{\text{Polygonin}}{C_{21}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5} + \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Das zweite Glykosid liefert unter den gleichen Bedingungen Emodinäthyläther und Glukose und wäre demnach als Aethylpolygonin zu betrachten.

Chrysophan.

Chrysophan[2]) ist das Glykosid der Rhabarberwurzel, welches durch ein in der Wurzel vorkommendes Ferment und durch verdünnte Säuren die Chrysophansäure liefert. Die Chrysophansäure kommt auch fertig gebildet in der Rhabarberwurzel vor, dass sie aber teilweise als Glykosid vorhanden ist, hat Tschirch mit Sicherheit in folgender Weise nachgewiesen: Erschöpft man Rhabarber mit Wasser im Perkolator, schüttelt das Perkolat mit Aether völlig aus

---

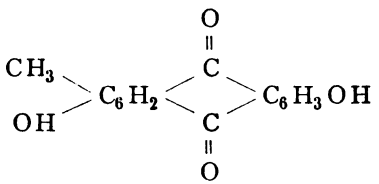
[1]) Perkin, Journ. of the Chem. Societ. 1895, S. 1084.

[2]) Thomson, Annal. d. Chem. u. Pharm. 53, S. 260; Thann, Ebenda 107 (1858), S. 324; Hesse, Ebenda 284, S. 193; Liebermann und Seidler, Ebenda 212, S. 36; Jonas, Archiv f. Pharm. (2), 9, S. 245; Brandes und Leber, Ebenda 17 (1839), S. 42; Büchner u. Herberger, Büchners Repertorium 38, S. 337; Riegel, Jahresbericht f. prakt. Pharm. 4, S. 72 u. 129; Geiger, Annal. d. Chem. u. Pharm. 9 (1834), S. 304; Liebermann und O. Fischer, Ber. d. d. Chem. Ges. 8 (1875), S. 1104; Tschirch, Ber. d. d. Pharm. Ges. 8 (1898), S. 183; Aweng, J. Chem. Pharm. f. Elsass-Lothringen 1897, S. 183.

bis die Chrysophansäure nebst verwandten Körpern entfernt sind, sich also im Aether durch Ammoniak keine Oxymethylanthrachinone mehr nachweisen lassen (Bornträgersche Reaktion), und kocht man dann die wässerige, vom Aether befreite Lauge mit verdünnter Schwefelsäure, so treten beim abermaligen Ausschütteln mit Aether von neuem beträchtliche Mengen Oxymethylanthrachinone in den Aether über. (Siehe auch bei Frangulin.) Das Glykosid selber ist nicht bekannt, wohl ist aber das Spaltungsprodukt der Chrysophansäure in verschiedenen Pflanzen nachgewiesen und unter verschiedenen Namen beschrieben worden. So kennen wir die Chrysophansäure der Rhabarberwurzel unter den Namen: Rheïn, Rhabarberin, Rheumin, Rhabarbergelb, Rhabarbersäure, Rheïnsäure, Rheïngelb und Rhaponticin. Auch das Lapathin der Rad. Lapathi acuti (von *Rumex obtusifolius*), sowie das Rumicin der Rad. Lapathi hortensis (von *Rumex Patientia*) sollen mit Chrysophansäure identisch sein. Auch in anderen *Rumex*-Arten wie *R. aquaticus, R. maritimus, R. palustris* und *R. hydrolapathum,* ferner in *Rheum*-Arten, wie *Rh. pyramidale* und in der Frangularinde ist die Chrysophansäure nachgewiesen worden.

Die Chrysophansäure krystallisiert aus Alkohol in goldgelben Nadeln, aus Benzol in sechsseitigen Tafeln (monokline Prismen), welche bei 186—188° schmelzen. In kaltem Wasser ist die Chrysophansäure fast unlöslich, löslich dagegen in Aether, Benzol und Eisessig, schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Alkohol. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tiefrote Lösung. In Kalilauge löst sie sich leicht, schwer in Ammoniak und zwar in beiden Lösungsmitteln mit dunkelroter Farbe, fast gar nicht in kalten Alkalikarbonaten. Mit Barytwasser giebt die Lösung einen roten Niederschlag. Chrysophansäure ist eine schwache Säure, deren Baryum- und Bleisalze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. Ihre prozentische Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{15}H_{10}O_4$. Mit Essigsäureanhydrid

entsteht ein Diacetylderivat, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_4$, mit Benzoylchlorid Dibenzoylchrysophansäure, $C_{15}H_8(C_7H_5O)_2O_4$. Die Chrysophansäure enthält somit zwei Hydroxylgruppen. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht ein Kohlenwasserstoff, das Methylanthracen $C_{15}H_{12}$. Das Methylanthracen giebt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig Anthrachinoncarbonsäure. Die Chrysophansäure ist somit ein Derivat des Methylanthracens, spezieller des Methylanthrachinons. Da nun die Säure zwei Hydroxylgruppen enthält, ist sie als ein Dioxymethylanthrachinon zu betrachten.



Chrysophansäure.

Die Chrysophansäure entsteht auch durch Oxydation von Chrysarobin (Arrarobapulver aus Arraroba, *Angelium amargosa*) in alkalischer Lösung:

$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C_{30}H_{26}O_7} + 4\,O = 2\,\underset{\text{Chrysophansäure.}}{C_{15}H_{10}O_4} + 3\,H_2O$$

In zugeschmolzener Röhre mit wässerigem Ammoniak erhitzt giebt die Chrysophansäure Chrysophansäureamid, $C_{15}H_{11}NO_3 = CH_3 . C_{14}H_5(NH_2)(OH)O_2$. Durch Kochen mit Barytwasser, mit Alkalien oder verdünnten Säuren geht das Amid unter Ammoniakentwickelung in Chrysophansäure zurück. Wirkt wässeriges Ammoniak auf Chrysophansäure bei 150° ein, so entsteht neben dem Chrysophansäureamid eine Ammoniakverbindung des Chrysophansäureimids, $C_{14}H_5(CH_3)(NH)O_2 . NH_3$, welche in langen, metallisch glänzenden Nadeln krystallisiert. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid giebt diese Ammoniakverbindung ein acetyliertes Imid, $C_{14}H_5(CH_3)(NC_2H_3O)O_2$.

Bei der Reduktion der Chrysophansäure mit Zinn, Essigsäure und Salzsäure entsteht Chrysophanhydranthon: $C_{15}H_{12}O_3$.

Mit rauchender Salpetersäure erhitzt, giebt die Chrysophansäure eine Tetranitroverbindung, $C_{15}H_6(NO_2)_4O_4$.

In der Familie der Chenopodiaceae kennen wir die *Beta vulgaris* mit dem Glykosid Coniferin, während in der Wurzel von *Phytolacca decandra*, aus der Familie der Phytolaccaceae, ein Glykosid vorkommen soll, das bitter schmeckt und mit Wasser stark schäumende Lösungen giebt.[1])

Caryophyllaceae.

Diese Pflanzenfamilie ist charakterisiert durch die Anwesenheit von Glykosiden mit ausgesprochenen saponinartigen Eigenschaften (siehe bei Saponin). Diese Glykoside sind: Herniarin, Saporubrin, Levantisches Sapotoxin und Agrostemma-Sapotoxin.

Herniarin.

Herniarin (Herniariasaponin) ist ein Glykosid mit saponinähnlichen Eigenschaften, welches in *Herniaria glabra* und *H. hirsuta* vorkommt. Zur Darstellung wird das Kraut mit Alkohol extrahiert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand mit Wasser zum Sirup angerührt. Durch Ausschütteln mit Aether wird Methylumbelliferon erhalten. Durch Fällung mit Alkohol wird aus dem mit Aether ausgeschüttelten Extrakte das Glykosid abgeschieden.

Es bildet ein grauweisses, stark niesenerregendes Pulver von der Zusammensetzung $C_{19}H_{30}O_{10}$.[2]) Beim Erhitzen mit

[1]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen. Berlin 1897. S. 255.

[2]) v. Schulz, Pharm. Zeit. f. R. 1894, S. 804; Arbeiten des pharmak. Instituts Dorpat. XIV (1896), S. 111.

verdünnter Salzsäure auf 150° wird es hydrolysiert unter Bildung von Zucker und Oxysapogenin: $C_{14}H_{22}O_3$.

Oxysapogenin krystallisiert aus Eisessig in farblosen Nadeln, welche bei 290° schmelzen.

Saporubrin.

Saporubrin [1]) ist das wirksame Prinzip der roten Seifenwurzel *Saponaria rubra*. Zur Darstellung wird das Verfahren von Kobert und Pachorukow mit kleinen Modifikationen benutzt. Fein zerschnittene Wurzeln werden mit Wasser auf dem Dampfbade extrahiert, der konzentrierte Auszug wird mit neutralen Bleiacetat im Ueberschuss versetzt. Das Filtrat wird eingedampft, worauf man mit überschüssigem Bleiessig das Sapotoxin niederschlägt. Der von der Flüssigkeit getrennte Niederschlag wird mit bleiacetathaltigem Wasser durch Dekantieren, dann aber mit verdünntem und endlich mit absolutem Alkohol so lange ausgewaschen, bis sich eine Probe des Filtrates auf Zusatz von ammoniakalem Bleiessig nicht mehr trübt. Aus dem Niederschlag wird die Hauptmenge des Bleies durch Schwefelsäure, der Rest aber aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt. Das Filtrat wird bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Es sei hierbei noch bemerkt, dass das schwefelsaure Blei von der Flüssigkeit vollständig abfiltriert werden muss, was nach Zusatz von viel Alkohol und Erwärmen auf dem Wasserbade in den meisten Fällen gelingt. Andernfalls würde beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in das Filtrat, welches noch schwefelsaures Blei enthielte, Schwefelsäure frei, welche das Glykosid beim Eindampfen der Flüssigkeit natürlich zersetzen würde. Das Extrakt wird mit 90% Alkohol aufgenommen und aus der heiss filtrierten Lösung das Glykosid mit Aether niedergeschlagen.

[1]) v. Schulz, Arbeiten des pharmak. Institut Dorpat. XIV (1896), S. 1. Pharm. Zeit. f. R. 1896, S. 817.

Saporubrin wird auf diese Weise als ein amorphes, neutral reagierendes Pulver erhalten. Sein Geschmack ist milde, dann brennend; es erzeugt für lange Zeit Kratzen im Halse. Der Staub erzeugt Niesen und heftiges Brennen in der Nase; in die Augen geraten verursacht es Thränenfluss. In Wasser ist Saporubrin in jedem Verhältnis löslich. An der Luft zersetzt sich die wässerige Lösung unter Entwicklung von Kohlensäure unter Ausscheidung weisser Flocken. Saporubrin ist leicht löslich in verdünnten Alkohol, schwerer in stärkerem, fast unlöslich in absolutem Alkohol; beim Erkalten der Lösungen fällt es zum grössten Teil wieder aus. Die wässerige Lösung schäumt wie Seifenlösung und zeigt wie andere Saponinkörper die Eigentümlichkeit, unlösliche, pulverförmige Stoffe lange in der Schwebe zu halten. Es ist unlöslich in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Das spezifische Drehungsvermögen ist $[\alpha]_D = -5{,}44^0$.

Nach der prozentischen Zusammensetzung ist die einfachste Formel für Saporubrin $C_{18}H_{28}O_{10}$ (= Methylsapotoxin), während dieselbe nach dem Molekulargewicht (1680) vier mal grösser ist und daher $4\,(C_{18}H_{28}O_{10}) = C_{72}H_{112}O_{40}$ geschrieben werden muss. Mit Benzoylchlorid entsteht ein Tribenzoylsaporubrin, $C_{18}H_{25}O_{10}(C_7H_5O)_3$. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Saporubrin allmählich gespalten unter Bildung von Sapogenin und Zucker. Je nach der Intensität der Spaltung entstehen verschiedene Sapogenine und variieren die erhaltenen Mengen der Spaltungsprodukte für Sapogenin von 30,2—34,2%, für Zucker von 60,27—63,90%. Die Werte für den Kohlenstoff der Sapogenine schwanken zwischen 63,68 + und 75,79%, die für Wasserstoff zwischen 7,70 + und 9,90%. Aus den Sapogeninen mit niedrigen Kohlenstoffgehalt lässt sich durch weiteres Spalten noch Zucker gewinnen, aus denen mit fast 76% Kohlenstoff aber nicht mehr. Die kohlenstoffärmeren Produkte sind als Zwischenstufen der Spaltung anzusehen, können aber trotzdem chemisch ein-

heitlich zusammengesetzte Substanzen sein. Als Formeln für Sapogenin sind anzunehmen $C_{17}H_{25}O_6$, $C_{18}H_{27}O_6$ etc., für das vollständig gespaltene Sapogenin kann man die Formel $C_{14}H_{22}O_2$ aufstellen. Für das Molekulargewicht der verschiedenen Sapogenine wurden Werte von 227 bis 291 gefunden.

Saporubrin reduziert die Fehling'sche Lösung beim kurzen Kochen, nicht wohl aber die Lösungen von Silbernitrat und Kaliumpermanganat. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Saporubrin mit rotbrauner Farbe, welche beim Stehen an der Luft oder auf Zusatz eines Tropfens Wasser und Erwärmen in rotviolett übergeht. Bei Zusatz von Kaliumbichromat geht die rotviolette Farbe in smaragdgrün über. Die Laffon'sche Reaktion mit Alkoholschwefelsäure und verdünnter Eisenchloridlösung giebt beim Erwärmen eine grünblaue Färbung. Die wässerige Saporubrinlösung wird durch Barythydrat und durch Bleiessig gefällt, nicht aber durch Bleiacetat.

Levantisches Sapotoxin.

Unter diesem Namen beschreibt Kruskal[1]) den Saponinkörper aus der Wurzel von *Gypsophila arrostii* Gussone und *Gypsophila paniculata*, welche im Handel unter dem Namen Radix saponariae albae vorkommen. Zur Darstellung wird das wässerige Dekokt der zerschnittenen Wurzel zuerst mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, und dann das konzentrierte, klare Filtrat mit einem Ueberschuss von Bleiessig versetzt. Es scheidet sich dabei das Sapotoxin in Form einer Bleiverbindung als ziemlich voluminöser, weisser Niederschlag aus. Dieser wird auf dem Filter erst mit Wasser, dann mit verdünntem und endlich mit absolutem Alkohol so lange gewaschen, bis sich eine Probe des Filtrats

[1]) Arb. des Pharmak. Inst. Dorpot. Herausgeg. v. Kobert VI (1891) p. 15.

auf Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig nicht mehr trübt. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und aus dem Filtrat der Rest des Bleies mit Schwefelwasserstoff entfernt. Der beim Eindampfen der so erhaltenen Lösung verbleibende Rückstand wird mit einem Gemisch von 1 Teil Chloroform und 4 Teilen absoluten Alkohols heiss aufgenommen. Aus der heiss filtrierten Lösung wird nach dem Erkalten das Sapotoxin durch Aether niedergeschlagen. Zur Darstellung kann auch die Magnesiamethode von Greene benutzt werden. Hiernach wird das eingeengte Dekokt mit Magnesia usta versetzt und zur Trockene gebracht. Die trockene, gepulverte Masse wird mit absolutem Alkohol ausgekocht. Beim Erkalten des heiss filtrierten, alkoholischen Dekokts scheidet sich das Sapotoxin in weissen Flocken aus. Durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether wird es weiter gereinigt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete und zerriebene Sapotoxin bildet ein amorphes, weissliches oder weissgelbliches Pulver. Der Geschmack ist anfangs milde, dann brennend, der Körper erzeugt für lange Zeit Kratzen im Halse. Der Staub erregt heftiges Brennen in der Nase und Niesen. Levantisches Sapotoxin ist sehr leicht löslich in Wasser, die wässerige Lösung reagiert neutral und schäumt stark beim Schütteln. Die Schaumbildung wird durch Zusatz von kohlensaurem Alkali, von Aetzkali oder Aetznatron oder auch von Ammoniak sehr vermehrt. In starkem Alkohol ist das Glykosid weniger löslich als in schwachem, in siedendem leichter, als in kaltem. Unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Durch Aethylalkohol von 90 % werden bei 25° C. 0,026 %, durch Methylalkohol 0,07 und durch Amylalkohol 0,05 % gelöst. Die Formel des levantischen Sapotoxins ist $C_{17}H_{28}O_{11}$ oder $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$. Durch verdünnte Säuren wird es in Zucker, eine Sapogeninart und wahrscheinlich noch einen harzartigen Körper gespalten:

$$2\,(C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O) + 5\,H_2O = 4\,C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$$
Sapotoxin — Sapogenin.

Der Zucker ist wahrscheinlich ein Gemisch von Glukose und Galaktose. Konzentrierte Schwefelsäure löst das levantische Sapotoxin anfangs mit brauner Farbe, welche an der Luft vom Rande aus in Violettrot übergeht. Fröhdes Reagens färbt es anfangs bräunlich, die Mischung wird dann beim Stehen an einigen Stellen grünlich. Vanadinschwefelsäuremonohydrat färbt das Sapotoxin nach kurzem Stehen vom Rande aus schön blau. Rauchende Salpetersäure löst es mit gelber Farbe, welche auf Zusatz von Kaliumbichromat in schön Grün übergeht. Durch Bleiessig wird es aus seiner wässerigen Lösung gefällt, nicht aber durch Bleiacetat.

Agrostemma-Sapotoxin.

Zur Darstellung[1]) dieses in dem Samen von *Agrostemma Ghitago* vorkommenden Saponinkörpers werden die zu einem feinen Mehle vermahlenen Samen mit Wasser circa drei Stunden auf dem Dampfbade gekocht. Der erhaltene Brei wird mit 96 % igem Alkohol gefällt, das sich dabei ausscheidende Mehl abfiltriert, nochmals mit Wasser circa drei Stunden gekocht und wieder mit 96 % igem Alkohol gefällt. Die auf diese Weise erhaltenen alkoholischen Flüssigkeiten werden vermischt, der Alkohol wird auf dem Dampfbade abdestilliert, worauf man aus dem Rückstand die Verunreinigungen mit Bleiacetat vollkommen ausfällt. Die vom Bleiacetat abfiltrierte Flüssigkeit wird auf dem Dampfbade konzentriert und mit einem Ueberschuss von Bleiessig versetzt. Der Niederschlag, welcher aus der Bleiverbindung des Glykosids besteht, wird auf dem Filter erst mit bleiessighaltigem Wasser, dann mit verdünntem Alkohol und

[1]) N. Kruskal. Arb. des Pharmak. Instit. der Univ. Dorpat. Herausg. v. Kobert VI 1891 p. 105.

endlich mit absolutem Alkohol gewaschen. Das Waschen mit Wasser wird so lange fortgesetzt, bis das Filtrat auf Zusatz von ammoniakalischem Bleiessig keine Trübung mehr erzeugt. Der Niederschlag wird vom Filter genommen, in verdünntem Alkohol suspendiert, die Hauptmenge des Bleies durch verdünnte Schwefelsäure und der Rest durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Das Einleiten von Schwefelwasserstoff muss auf ein Minimum reduziert werden, da durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff das Glykosid zersetzt, verändert oder wenigstens mit dem Schwefelblei niedergerissen wird. Das Filtrat wird zur Sirupdicke konzentriert und die Masse durch ein Gemisch aus 4 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol heiss aufgenommen. Die heiss filtrierte Lösung wird nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Das Agrostemma-Sapotoxin scheidet sich dabei in Form weisser Flocken aus. Es kann auch zur Herstellung die Greene'sche Methode benutzt werden. Die trockne Magnesiamasse wird hierbei mit absolutem Alkohol ausgekocht und das heisse Filtrat nach dem Erkalten mit Aether versetzt. Das Agrostemma-Sapotoxin ist ein gelblichweisses, amorphes Pulver. Sein Geschmack ist anfangs milde, dann brennend; es erzeugt für lange Zeit Kratzen im Halse. Der Staub erregt heftiges Brennen in der Nase und Niesen; in die Augen geraten verursacht der Staub Thränenfluss. Das Agrostemma-Sapotoxin ist leicht löslich in Wasser, kohlensauren Alkalien und Aetzalkalien. In starkem Alkohol ist es schwerer löslich, als in schwachem; mit der Temperatur nimmt die Löslichkeit zu. Beim Erwärmen löst es sich in einem Gemisch aus 4 Teilen Chloroform und 1 Teil Alkohol, ebenso wie in einem Gemisch aus 1 Teil Chloroform und 4 Teilen Alkohol. Vollständig unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Petroläther, Benzin und Schwefelkohlenstoff. Bei 25 ° C. löst es sich in Aethylalkohol zu 0,4 %, in Methylalkohol zu 0,08 % und in Amylalkohol zu 0,05 %. Die wässerige Lösung reagiert neutral und schäumt stark beim Schütteln.

Zusatz von kohlensauren- und Aetzalkalien erhöht die Schaumbildung. Das Agrostemma-Sapotoxin besitzt ebenso wie die anderen Saponinsubstanzen die Fähigkeit, in konzentrierter wässeriger Lösung unlösliche Körper in Suspension zu halten. Die wässerige Lösung zersetzt sich sehr leicht, bei der Dialyse bleibt fast die ganze Menge des Glykosids im Dialysator zurück. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{28}O_{11}$ oder $C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Agrostemma-Sapotoxin}}{2\,C_{17}H_{28}O_{11}} + 6\,H_2O = 4\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Agrostemma-Sapogenin.}}{(C_5H_8O)_2H_2O}$$

Es scheint aber auch hier wie bei anderen Sapotoxinen ein dritter, harzartiger, flüchtiger Körper gebildet zu werden. Das Agrostemma-Sapogenin stellt eine bräunliche, in Wasser unlösliche Masse dar, die aus der alkoholischen Lösung bei langsamer Verdunstung krystallinisch erhalten werden kann. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Sapogenin violettrot, die Färbung hält einige Stunden an. Der bei der Spaltung gebildete Zucker ist wahrscheinlich ein Gemisch von zwei verschiedenen Zuckerarten.

Zur quantitativen Bestimmung des Sapotoxingehalts der Agrostemmasamen wird eine gewogene Menge des Mehles mit relativ viel Wasser ausgekocht; das Dekokt wird mit Alkohol versetzt und filtriert. Diese Operation wird dreimal wiederholt, und von den vereinigten filtrierten Flüssigkeiten der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird in Wasser aufgenommen; auf ein kleines Volumen gebracht, mit gesättigtem Barytwasser versetzt, gut umgerührt und der ausgeschiedene Saponinbaryt auf ein getrocknetes, tariertes Filter gebracht. Dieser Niederschlag wird so lange mit gesättigtem Barytwasser gewaschen, bis letzteres farblos durchs Filter geht; hierauf wird er zuerst im Trockenschrank, dann im Trockenofen bei 110° bis zur

Gewichtskonstanz getrocknet. Die letzte Wägung ergiebt nach Abzug des Filtergewichts die Saponinbarytmenge. Alsdann wird das Filter mit Inhalt in einen tarierten Porzellantiegel gebracht und so lange geglüht, bis die Asche fast weiss ist. Sie besteht aus Baryumkarbonat; ihr Gewicht wird vom Saponinbaryt in Abzug gebracht, um die Menge des Sapotoxins zu ermitteln. Kruskal fand in dieser Weise ungefähr 6% Sapotoxin. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Agrostemma-Sapotoxin mit hellgelber Farbe, die nach Verlauf von einigen Stunden durch Orange in Rot übergeht. Versetzt man die orangefarben gewordene Lösung mit einem Tropfen Wasser, so findet eine kirschrote bis violettrote Färbung statt. Rauchende Salpetersäure löst das Sapotoxin mit gelber Farbe; beim Erwärmen bildet sich Oxalsäure. Neutrales Bleiacetat giebt in der wässerigen Lösung des Agrostemma-Sapotoxins keine Fällung, wohl aber basisches Bleiacetat.

Ranunculaceae.

In dieser Familie kennen wir zur Zeit fünf Glykoside, das Melanthin mit saponinartigen Eigenschaften, das Adonin, das Adonidin, das Helleboreïn und das Helleborin.

Melanthin.

Melanthin ist ein saponinartiges Glykosid aus den Samen von *Nigella sativa* L. Es krystallisiert aus Alkohol in Nadeln oder in Blättchen, welche in Wasser und Aether fast unlöslich sind. Kruskal leitet die Formel $C_{30}H_{52}O_{10}$ ab, während von Schulz[1]) ihm die Zusammensetzung $C_{29}H_{30}O_{10}$ zuschreibt. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Glukose und eine harz-

[1]) Arbeiten des pharmak. Inst. Dorpat. Herausg. v. Kobert XIV (1896).

artige Verbindung: Melanthigenin. Schmidt giebt in seinem Lehrbuch der Pharmac. Chemie für Melanthin die Formel $C_{20}H_{30}O_7$ und für Melanthigenin $C_{14}H_{23}O_2$ an.

Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure giebt das Melanthin eine durch rot hindurch gehende grüne Fluorescenz.

Adonin.

Das Adonin[1]) wurde von J. Tahara in *Adonis amurensis* nachgewiesen. Es steht dem Adonidin sowohl in chemischer wie in physiologischer Hinsicht sehr nahe, ist jedoch damit anscheinend nicht identisch.

Adonin ist ein amorphes Pulver von bitterem Geschmack, löslich in Alkohol und Chloroform.

Die wässerige Lösung wird durch Pikrinsäure und Mayer's Reagens gefällt. Mit konzentrierter Salpetersäure färbt sich das Adonin indigoblau; dieselbe Färbung lässt sich auch erkennen, wenn die essigsaure Lösung mit konzentrierter Salpetersäure versetzt wird. Tahara stellte die Formel $C_{24}H_{40}O_9$ auf.

Bei der Spaltung mit verdünnter Salzsäure wurde neben einem amorphen Körper eine Zuckerart erhalten, welche anscheinend Glukose ist.

Die physiologische Wirkung ist die gleiche wie die des Adonidins, letztere ist jedoch mehr wie 200 Mal schwächer.

Adonidin.

Das Adonidin[2]) wurde in den Rhizomen und Wurzeln von *Adonis vernalis* L. entdeckt; später wurde die An-

[1]) Litteratur siehe bei Adonidin.

[2]) Cervello, Arch. Experim. Pathol. 15, S. 235. Gaz. Chim. Ital. 14, S. 493 Mordagne, Pharm. Journal III S. 145. Ber. d. d. Chem. Ges. 18 (1885), S. 566. Tahara, Ber. d. d. Chem. Ges. 24 (1891), S. 2579. Kromer, Arch. d. Pharm. 1896, S. 456.

wesenheit einer dem Adonidin sehr ähnlichen Substanz in den Wurzeln von *Adonis Cupaniana* nachgewiesen.

Kromer hat das Glykosid aus *Adonis aestivalis* erhalten und weiter analysiert. Adonidin ist ein gelbes, amorphes Pulver von stark bitterem Geschmack, löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Aether und Petroläther.

Durch die kleinsten Mengen verdünnter Mineralsäuren wird das Adonidin in einen Körper der Fehling'schen Lösung reduziert, und in eine sich in farblosen Flocken ausscheidende Substanz gespalten, die beim Erhitzen zu harzähnlichen Klumpen zusammenballt. Das Zersetzungsprodukt schmeckt etwas bitter, ist ebenfalls amorph, in Wasser fast unlöslich, in Aether aber leicht löslich. Kromer stellte die Formel $C_{25}H_{40}O_{10}$ auf.

Die wässerige Lösung des Adonidins wird durch Gerbsäure gefällt, während Pikrinsäure und Mayer's Reagens keine Fällungen hervorbringen.

Konzentrierte H_2SO_4 löst Adonidin mit brauner Farbe, Adonidin wirkt herzlähmend und ist als Digitalis-Ersatzmittel empfohlen worden.

Helleboreïn,

$C_{37}H_{56}O_{18}$.

In der Wurzel und in den Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. niger* und *H. foetidus* kommen zwei Glykoside vor: Helleboreïn und Helleborin.[1]) Der Gehalt an Helleboreïn ist in der schwarzen Nieswurzel ein viel grösserer, als in der grünen, während im Gegenteil das Helleborin in letzterer zwar immerhin sparsam, doch reich-

[1]) Husemann u. Marmé, Ann. d. Chem. u. Pharm. 135, S. 55. K. Thaeter, Arch. d. Pharm. 235 (1897), S. 414.

licher auftritt, als in der schwarzen Nieswurzel, wo sich nur Spuren desselben vorfinden.

Darstellung: Die Wurzel von *Helleboris niger* wird zuerst mit Aether extrahiert um das Helleborin zu erhalten. Das Residuum wird dann mit Wasser extrahiert und das wässerige Extrakt in der Wärme mit Weingeist behandelt. Der Verdampfungsrückstand des Filtrats wird mit Wasser aufgenommen und mit basischem Bleiacetat gefällt. In dem Filtrat wird das überschüssige Bleiacetat mit schwefelsaurem Natrium entfernt und die abfiltrierte Lösung mit Gerbsäurelösung so lange versetzt, wie noch ein Niederschlag entsteht. Ein Ueberschuss an Gerbsäure ist zu vermeiden, da sonst wieder Lösung eintritt. Durch Dekantieren wird die Flüssigkeit entfernt, worauf der Gerbsäureniederschlag mit Alkohol gemischt, alsdann mit frisch gefälltem Bleihydroxyd in Ueberschuss versetzt und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird. Die so erhaltene Masse wird mit Alkohol ausgekocht und die abfiltrierte, kalte, alkoholische Lösung in Aether ausgegossen. Nach wiederholter Behandlung mit absolutem Alkohol und Aether wird das Helleboreïn in krystallisierter Form erhalten. Aus seiner sehr konzentrierten alkoholischen Lösung krystallisiert es in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen. Beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung bleibt es als gelbliche, gummiartige Masse zurück, deren Pulver stark zum Niesen reizt. Helleboreïn ist geruchlos, schmeckt süsslich, reagiert kaum merklich sauer, ist hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Aether.

Bei einstündigem Kochen mit 5-prozentiger Salzsäure wird das Helleboreïn vollkommen gespalten nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Helleboreïn}}{C_{37}H_{56}O_{18}} + 5\,H_2O = \underset{\text{Helleboretin}}{C_{19}H_{30}O_5} + 2\,\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + 3\,\underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}$$

Das Helleboretin scheidet sich dabei in blauen Flocken

ab, die in Wasser und Aether unlöslich, in Alkohol mit violetter Farbe löslich sind.

Eine Lösung von Helleboreïn giebt beim Eindampfen mit verdünnter Salzsäure zuerst blaues Helleboretin, welches sich dann mit intensiv blauer Farbe in konzentrierter Salpetersäure löst.

Wird das Helleboretin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydiert, so entstehen neben Ameisensäure wahrscheinlich noch höher konstituierte Säuren, wie Butter- oder Valeriansäure. In der Kalischmelze konnten keine phenolartigen Körper nachgewiesen werden. Das Helleboretin löst sich in konzentrierter Salpetersäure mit intensiv violetter Farbe, welche Lösung in Wasser gegossen, ein ziemlich ausgiebiges Färbungsvermögen besitzt.

Helleborin,

$C_{36}H_{42}O_6$ oder $(C_6H_7O)x$.

Helleborin[1]) kommt neben dem Helleboreïn vor in der Wurzel von *Helleborus niger* L. und *Helleborus viridis*. Zur Darstellung wird die Wurzel mit Aether extrahiert, das ätherische Extrakt behufs Entfernung der Fette mit Petroläther behandelt und der Rückstand mit Aceton erschöpft. Das Helleborin bleibt hierbei zurück und kann durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von Aether und Alkohol gereinigt werden. Helleborin bildet farblose, glänzende, neutral reagierende Nadeln, welche im Gegensatz zum Helleboreïn in kaltem Wasser unlöslich sind, sich aber in viel Aether lösen. In Alkohol und Chloroform sind sie leicht löslich. Helleborin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure langsam mit intensiver, schön violetter Farbe auf. Es schmilzt erst bei mehr als 250° und verkohlt bei höherer Temperatur.

---

[1]) Litteratur siehe bei Helleboreïn.

Durch kochende, verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch Chlorzinklösung in der Hitze aber leicht in Zucker und Helleboresin gespalten.

$$\underset{\text{Helleborin}}{C_{36}H_{42}O_6} + 4\,H_2O = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Helleboresin.}}{C_{30}H_{38}O_4}\ (?)$$

Magnoliaceae.

Magnolin nennt Lloyd[1]) ein in farblosen Krystallen krystallisierendes Glykosid aus *Magnolia macrophylla.*

Calycanthaceae.

In *Calycanthus floridus* L. kommt ein krystallisierendes Glykosid, Calycanthin,[2]) vor, von der Zusammensetzung $C_{25}H_{28}O_{11}$. Es giebt eine stark fluorescierende Lösung.

Anonaceae.

In den Blättern von *Bocagea Dalfellii* scheint ein Glykosid[3]) vorzukommen, welches unter dem Einfluss eines ebenfalls in den Samen enthaltenen Ferments einen nach Zwiebel riechenden Stoff liefert.

---

[1]) Americ. Journ. of Pharm. 1891, S. 438.

[2]) Hermann, Zeitschr. f. Chemie 1868, S. 571.

[3]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen 1897, S. 71; Dymock, I, S. 46.

Monimiaceae.

Boldo-Glykosid,

$C_{30}H_{52}O_8$.

Neben dem Alkaloïd Boldin kommt in den Blättern von *Peumus boldus* Mol. (*Boldea fragrans* Juss) ein sirupartiges Glykosid[1]) vor. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht angeblich Salzsäuremethylester, Zucker und eine sirupartige Verbindung, $C_{19}H_{28}O_3$. Juranville giebt dem Glykosid den Namen Boldin.[2]) Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{52}O_8$.

Cruciferae.

Diese Familie liefert uns einige sehr wichtige und interessante glykosidhaltige Pflanzen, namentlich einerseits die senfölbildenden *Brassica*- und *Sinapis*-Arten, andererseits die das Indican führende *Isatis tinctoria*. Die senfölliefernden Glykoside sind hier am meisten charakteristisch, während das Indican auch in vielen zu den Papilionaceen gehörigen *Indigofera*-Arten gefunden wird. Weniger bekannt sind das glykosidische Herzgift, welches Schlagdenhaufen und Reeb[3]) in *Cheiranthus Cheiri* nachgewiesen haben, und die Bursasäure, mit anscheinend glykosidischem Charakter, welche in *Capsella Bursa pastoris* vorkommt.[4])

---

[1]) Chapoteant, Compt. rend. (1884), 98, S. 1052.

[2]) Pharm. Zeit. f. Russland 26, S. 814.

[3]) Journ. d. Pharm. d'Als. Loth. 1896, Nr. 7; Archiv f. Exper. Pathol. u. Pharmak. 41, S. 302.

[4]) Hartwich, Die neuen Arzneidrogen, S. 84.

Sinigrin,

$C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$.

Sinigrin[1]) ist das Glykosid des schwarzen Senfsamens und ist als das Kaliumsalz der Myronsäure zu betrachten. Es kommt in kleiner Menge auch in den Samen von *Brassica napus, Brassica rapa, Sinapis juncea* und in der Wurzel von *Cochlearia Armoracia* vor, nicht aber in den weissen Senfsamen (*Sinapis alba*), die das Glykosid Sinalbin führen, welches seinerseits nicht in den schwarzen Senfsamen vorkommt.

Darstellung: Die grob gepulverten und entölten schwarzen Senfsamen werden mit dem anderhalbfachen Gewicht 85—90-prozentigen Alkohols zweimal in einem gläsernen Kolben ausgekocht und jedesmal scharf abgepresst. Dadurch werden die harzigen Extraktivstoffe entfernt, während nur ein Teil Sinigrin mit in Lösung geht. Die getrockneten und wieder zerriebenen Presskuchen werden alsdann 12 Stunden mit dem dreifachen Gewicht kaltem, destillierten Wassers mazeriert, worauf die Flüssigkeit abgepresst und der Rückstand nochmals zwei Stunden lang mit dem doppelten Gewicht Wasser behandelt wird. Die vereinigten, sauer reagierenden Auszüge werden alsdann unter Zusatz von einigen Gramm Baryumkarbonat bis zur neutralen Reaktion im Vacuum zu einem dünnen Sirup eingedampft. Dieses wässerige Extrakt enthält das Sinigrin und die schleimigen Substanzen des Senfsamens. Von letzterem wird es durch zweimaliges Auskochen mit 85—90-prozentigem Alkohol getrennt, wobei vorzugsweise das Glykosid in Lösung geht, während die schleimigen

[1]) Bussy, Journ. d. Pharm. 26, S. 39; Annal. d. Chem. u. Pharm. 34, S. 223; Ludwig u. Lange, Zeitschr. f. Pharm. III, S. 430 u. 577; Will u. Körner, Annal. d. Chem. u. Pharm. 119, S. 376, 125, 257; Will u. Laubenheimer, Ebenda 199, S. 163; J. Gadamer, Arch. f. Pharm. 235 (1897), S. 44 u. 577.

Stoffe als kautschukartige Masse zurückbleiben. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24-stündigem Stehen filtriert und im Vacuum zu einem dünnen Sirup eingedampft. Je nachdem viel oder wenig harzige Bestandteile anwesend sind, kann dann verschieden verfahren werden. Entweder lässt man den Sirup in flachen Schalen stehen, wobei allmählich die gesammte Masse zu einem Krystallbrei erstarrt, oder man kocht ihn mit 94-prozentigem Alkohol aus, wobei das Sinigrin in Lösung geht und nach dem Erkalten fast rein auskrystallisiert, während ein alkoholunlösliches Harz zurückbleibt.

Das Sinigrin krystallisiert aus Wasser in kurzen, rhombischen Prismen, aus Alkohol in glänzend weissen, leicht zerreiblichen derben Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 126—127° liegt. In Wasser ist es leicht löslich zu einer neutral reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit, schwer löslich ist es in kaltem Alkohol, leichter in heissem, unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol. Die wässerige Lösung ist optisch aktiv und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links $[\alpha]_D = -15^0\,13'$. Die Formel des Sinigrins ist $C_{10}H_{16}NS_2KO_9 + H_2O$. Die älteren Autoren geben die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}NS_2KO_{10}$ an, wie aber Gadamer nachgewiesen hat, enthält die derartig zusammengesetzte Verbindung noch ein Molekül Wasser. Hiermit war auch dargethan, dass die Ansicht, nach welcher die Hydrolyse des Sinigrins ohne Aufnahme von Wasser stattfindet, unrichtig ist. Mit Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszug des weissen Senfsamens zusammengebracht spaltet sich das Salz in Allylsenföl, saures schwefelsaures Kalium und gewöhnliche Dextrose:

$$\underset{\text{Sinigrin}}{C_{10}H_{16}NS_2KO_9} + H_2O = \underset{\text{Allylsenföl}}{C_3H_5CNS} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\substack{\text{saures}\\ \text{schwefelsaures}\\ \text{Kalium.}}}{KHSO_4}$$

Als Nebenprodukte entstehen hier noch freier Schwefel,

Allylcyanid (Crotonsäurenitril) und Schwefelkohlenstoff. Die Bildung dieser Nebenprodukte muss als eine sekundäre Wirkung von Wasser auf das gebildete Senföl aufgefasst werden. Wird bereits fertig gebildetes Senföl wiederholt mit Wasserdämpfen rektifiziert, so bleibt in der Retorte eine nicht unbeträchtliche Menge Schwefel zurück, während im Destillat immer mehr des spezifisch leichteren, mild ätherisch riechenden Cyanallyls auftritt. Wird Senföl mit Wasser im Druckrohr bei 100—105° einige Stunden erhitzt, so erfolgt eine teilweise Zersetzung unter Bildung von Schwefelkohlenstoff und Kohlensäureanhydrid. Nach Gadamer dürfte vielleicht die Reaktion nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_3H_5NCS + 2\,H_2O = 2\,C_3H_5OH_2 + CO_2 + CS_2.$$

Für den Wirkungswert des Myrosins lassen sich folgende Regeln aufstellen: Die Spaltung des Sinigrins ist abhängig von der angewandten Menge Myrosin, ist jedoch nicht direkt proportional derselben, sondern kleine Mengen vermögen relativ grössere Quantitäten Sinigrin zu spalten. Die Gärung verläuft in der Hauptsache in der ersten Stunde. Durch das sich bildende Monokaliumsulfat wird noch vorhandenes Myrosin unwirksam gemacht. Nach Abstumpfung der Säure kann das Myrosin weitere Mengen des Sinigrins spalten. Bei Anwendung ungenügender Mengen von Myrosin ist der Wirkungswert desselben um so grösser, je öfter das gebildete Monokaliumsulfat neutralisiert wird. Auch die nach Neutralisation mit Kalilauge eintretende Nachgärung ist nicht proportional der angewandten Menge Myrosin, sondern kleine Mengen sind relativ wirksamer. Die zur Neutralisation des Monokaliumsulfats benötigte Menge Natronlauge kann zu Anfang zugesetzt werden, mit der Bedingung, dass dieselbe die zur Neutralisation erforderliche Menge nicht wesentlich übersteigt, da sonst die Senfölbildung verhindert wird. Diese Regeln sind nur giltig für die Einwirkung des Myrosins auf reines Sinigrin. Ein

Zusatz von Kalilauge oder auch von Calciumkarbonat zur Neutralisation bei Senfpulver ist von schädlichem Einfluss auf die Senfölbildung.

Durch Emulsin, Hefe oder Speichel wird keine Spaltung hervorgerufen. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff, worauf die Flüssigkeit Schwefelsäure, Zucker und Ammoniak enthält. Unter Umständen kann sich bei der Spaltung durch die Einwirkung des Wassers auf Senföl neben Schwefelwasserstoff Kohlensäure und Diallylharnstoff (Sinapolin) bilden:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{2\,C_3H_5SCN} + 3\,H_2O = \underset{\text{Diallylharnstoff,}}{CO(NHC_3H_5)_2} + CO_2 + 2\,H_2S$$

oder auch Diallylthioharnstoff:

$$\underset{\text{Allylsenföl}}{2\,C_3H_5SCN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Diallylthioharnstoff.}}{CS(NHC_3H_5)_2} + CO_2 + H_2S$$

Kalilauge wirkt auf trockenes Sinigrin unter starker Selbsterhitzung ein; es entsteht zunächst Senföl, dann auch Allylcyanid, neben Ammoniak, Zucker und Schwefelsäure. Bei tagelangem Erhitzen des Sinigrins mit Wasser auf 110—120° wird kein Senföl, sondern neben freiem Schwefel Allylcyanid gebildet.

Die freie Myronsäure hat man sowohl aus dem Baryumsalz wie aus dem Bleisalz abzuscheiden versucht, man erhält dabei indes die Säure stets mit ihren Zersetzungsprodukten Zucker und Schwefelsäure verunreinigt.

Mit Mercuronitratlösung giebt das Sinigrin eine Mercuroverbindung, mit Mercurisulfat tritt wohl eine Reaktion ein, es konnte aber keine Quecksilberverbindung erhalten werden, wie dies beim Sinalbin (s. dort) der Fall ist.

Versetzt man eine wässerige Lösung des Sinigrins mit überschüssigem Silbernitrat, so entsteht nach einiger Zeit ein voluminöser, weisser, krystallinischer Niederschlag von Senfölsilbersulfat von der Zusammensetzung: $C_4H_5NS_2Ag_2O_4 + H_2O$.

$$\underset{\text{Sinigrin}}{C_{10}H_{16}KNS_2O_9} + 2\,AgNO_3 + H_2O = \underset{\text{Senfölsilbersulfat}}{C_4H_5NAg_2S_2O_4} + \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6} + KNO_3 + HNO_3$$

In Ammoniak ist die Silberverbindung leicht löslich, nach wenigen Augenblicken aber scheidet sie sich fast quantitativ in schön glänzenden, weissen, nadelförmigen Krystallen, in Gestalt einer Ammoniakverbindung, $C_4H_5N\,Ag_2S_2O_4 + 2\,NH_3$ wieder ab. Dass hier durch die Einwirkung des Ammoniaks keine vollständige Zerlegung der Verbindung eintritt, weist darauf hin, dass das Senfölsilbersulfat nicht als eine einfache Verbindung von Senföl mit neutralem Silbersulfat aufzufassen ist. Es ist auch nicht gelungen, die Silberverbindung direkt aus ihren Komponenten Senföl, Silbernitrat und Schwefelsäure darzustellen.

Einen weiteren Beweis dafür, dass in dieser Silberverbindung keine einfache Doppelverbindung vorliegt, wird gefunden in dem Verhalten des Silbersalzes gegen Salzsäure und deren Salze. Durch Salzsäure wird das Silber in der Form von Chlorsilber abgeschieden, ohne dass Senföl oder Schwefelwasserstoff gebildet wird. Man bemerkt dabei eine Abscheidung von Schwefel, und das Filtrat enthält Schwefelsäure, während Cyanverbindungen nicht nachweisbar sind. Chlorbaryum verursacht eine Entwickelung von Senföl. Dieses Verhalten beruht aber weniger auf der Entziehung von Schwefelsäure durch die Baryumverbindung, als auf der Bildung von Chlorsilber durch die Chlorverbindung, denn nicht nur Chlorbaryum führt eine Zersetzung in dem angegebenen Sinne herbei, sondern auch alle andern Chlormetalle.

Von besonderem Interesse für die Konstitution des Sinigrins ist die Form, in welcher das zweite Schwefelatom im Molekül vorkommt. Aus den verschiedenen Reaktionen ergiebt sich deutlich, dass beide Silber-

atome in den Silberverbindungen verschieden gebunden sind, und die besondere Verwandtschaft, welche das Sinigrin zu neutralen Silber- und Quecksilberverbindungen besitzt, zeigt die grösste Uebereinstimmung mit den Mercaptanen.

Es lässt sich also vermuten, dass auch im Sinigrin eines der beiden Schwefelatome als SH-Gruppe vorkommt, wahrscheinlich ist dieselbe an Traubenzucker gebunden. Ist dieses der Fall, so lässt sich voraussehen, dass beim Zusammenbringen von Sinigrin mit einer ungenügenden Menge Silbernitrat, sodass auf ein Molekül Sinigrin nur ein Molekül Silbernitrat einwirken kann, nur Traubenzucker abgespalten wird, und an dessen Stelle in das Molekül des Sinigrins Silber eintritt. Nebenbei würde dann freie Salpetersäure entstehen. Obwohl es nun nicht gelungen ist, die hier erwartete Silberverbindung zu isolieren, lässt sich aus dem ganzen Verlauf der Reaktion mit Sicherheit annehmen, dass unter diesen Umständen thatsächlich die Silberverbindung $C_4H_5SNAgKSO_4$ gebildet wird. Es entsteht dabei keine unlösliche Verbindung, sondern der anfangs entstandene Niederschlag, wahrscheinlich Senfölsilbersulfat, $C_4H_5SNAg_2SO_4$, löst sich wieder auf, indem dabei anscheinend eine lösliche Doppelverbindung gebildet wird von Senfölsilbersulfat mit der erwarteten Silberverbindung $C_4H_5SNAgKSO_4$. Es treten bei dieser Reaktion nur drei Moleküle Sinigrin mit vier Molekülen Silbernitrat zusammen und sie verläuft im Sinne folgender Gleichungen:

I.

$$3\,C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + 4\,AgNO_3 + 2\,H_2O = 2\,C_4H_5SNAg_2SO_4 + 2\,C_6H_{12}O_6 + 2\,KNO_3 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9;$$

II.

$$2\,C_4H_5SNAg_2SO_4 + C_{10}H_{16}NKS_2O_9 + KNO_3 + H_2O = 2\,C_4H_5SNAgKSO_4 + C_4H_5SNAg_2SO_4 + HNO_3 + C_6H_{12}O_6.$$

Hiermit im Einklang tritt die gleiche Reaktion ein, wenn man drei Moleküle Sinigrin mit vier Molekülen Silbernitrat zusammen bringt.

Man kann hierbei noch so lange tropfenweise Silbernitrat zusetzen, ohne dass eine Fällung eintritt, bis auf ein Molekül der Verbindung $C_4H_5SNAgKSO_4$ ein Molekül der Verbindung $C_4H_5SNAg_2SO_4$ kommt. Ueberschreitet jedoch die zugesetzte Silberlösung die diesen Verhältnissen entsprechende Menge, so findet sofort eine reichliche Abscheidung der Verbindung $C_4H_5SNAg_2SO_4$ statt. In der klaren Lösung, welche bei Zusatz einer ungenügenden Menge Silbernitrat entsteht, geben Chloride in der Kälte keinen Niederschlag von Silberchlorid und entsteht überhaupt keine Fällung von Silberoxyd auf Zusatz von Natronlauge.

Der Umstand, dass also in der That bei ungenügendem Silberzusatz in der Hauptsache Zucker abgespalten wird, während das Kalium erst in zweiter Linie in Betracht kommt, bestätigt also die Annahme, dass im Sinigrin der Zucker an Schwefel gebunden ist. Die empirische Formel würde sich demnach auflösen lassen in:

$$C_4H_5NC\begin{cases}OSO_2OK\\S—C_6H_{11}O_6.\end{cases}$$

Die Lösung des Sinigrins giebt mit Chlorbaryum keine Fällung von Baryumsulfat, erst wenn man längere Zeit kocht, findet eine allmähliche Abscheidung von Baryumsulfat statt, wobei ein vollständiger Zerfall des Moleküls im Sinne folgender Gleichung eintritt:

$$\underset{\text{Sinigrin}}{C_{10}H_{16}NS_2O_9K} + BaCl_2 + H_2O = BaSO_4 + S + KCl + \underset{\text{Cyanallyl}}{C_3H_5CN} + \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6} + HCl$$

$$\underset{\text{Cyanallyl}}{C_3H_5CN} + HCl + 2H_2O = \underset{\text{Crotonsäure.}}{C_3H_5COOH} + NH_4Cl.$$

Baryumhydroxyd giebt sofort einen Niederschlag von Baryumsulfat. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Salzsäure wird ebenfalls Schwefelsäure abgespalten. Diese beiden Thatsachen weisen auf eine ätherartige Bindung der Schwefelsäure hin, und dieser Charakter verlangt, dass das Radikal der Schwefelsäure durch Sauerstoff an einen Kohlenstoff gebunden ist.

Der Rest selber enthält die Elemente des Senföls, welchem die Konstitutionsformel:

$$S = C = N - C_3 H_5$$

zukommt. Es lässt sich somit mit einiger Wahrscheinlichkeit für das Sinigrin die Formel:

$$\begin{array}{l} O - SO_2 OK \\ | \\ C - S - C_6 H_{11} O_5 \\ \| \\ N - C_3 H_5 \end{array}$$

aufstellen, welche sich also von der hypotetischen Grundsubstanz:

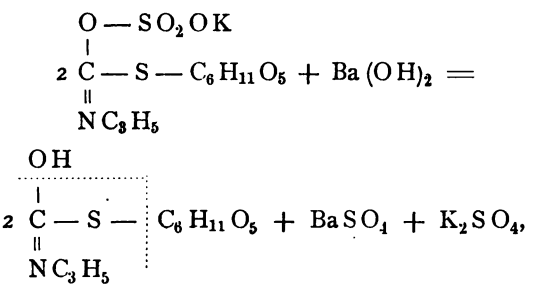
$$\begin{array}{l} OH \\ | \\ C - SH \\ \| \\ N - C_3 H_5 \end{array}$$

als eine allylsubstituierte Iminoxythiokohlensäure ableiten lässt.

Für obige Konstitutionsformel spricht auch das verschiedene Verhalten des Sinigrins gegenüber Baryumhydroxyd, je nach der angewandten Menge des letzteren.

Bei Anwendung einer ungenügenden Menge Baryumhydroxyd ist das Auftreten des Geruches nach Senföl beim Erwärmen bemerkbar, während mit überschüssigem Baryumhydroxyd nicht die Spur davon entwickelt wird. In letzterem Falle kann der Lösung nicht sämtliches Baryum durch Kohlensäure entzogen werden, und der Zucker wird

nur zum kleinsten Teil abgespalten. An der Hand obiger Formel lässt sich dieses Verhalten wie folgt erklären: Bleibt das Sinigrin im Ueberschuss, so wird das Baryumhydroxyd nur verseifend einwirken können, unter Bildung von Baryum- und Kaliumsulfat nach der Gleichung:



wobei alsdann die zunächst entstehende Verbindung in der durch die trennende Linie angegebenen Weise weiter auseinander fällt, unter Bildung von Senföl und Traubenzucker.

Bei Anwendung eines Ueberschusses von Baryumhydroxyd würde ein zweites Molekül in die Reaktion eintreten und dadurch an Stelle der obengenannten freien Säure Ester der Säure, eine Baryum-Kaliumverbindung, gebildet werden. Bei der weiteren Zersetzung würde dann das freiwerdende Baryum- oder Kaliumhydroxyd zersetzend auf das naszierende Senföl einwirken.

Sinalbin,

$C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$.

Sinalbin [1]) ist das dem Sinigrin analog zusammengesetzte Glykosid der weissen Senfsamen, der Samen von *Sinapis alba*, welches in der Litteratur auch unter den

[1]) Will und Laubenheimer, Annal. d. Chem. u. Pharm. 199, S. 163; v. Babo und Hirschbrunn, Ebenda 84, S. 11; Remsen und Coale, Ber. d. d. Chem. Ges. 17 (1884), Ref. S. 230; J. Gadamer, Arch. f. Pharm. 235 (1897), S. 83 u. 570.

Namen Sinapinsulfocyanid, Sulfosinapisin und Sinapin vorkommt.

Darstellung: Die mittelst Benzin von dem Fett befreiten weissen Senfsamen werden mit absolutem Alkohol extrahiert bis die abfliessende Lösung nur noch gelb erscheint, alsdann mit dem doppelten Gewicht 85—90 prozentigen Alkohols mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf abgepresst. Die Tinkturen werden durch Abdestillieren auf zirka die Hälfte eingedampft und filtriert, wonach sich beim Erkalten voluminöse, aus gelblichweissen Nadeln bestehende Flocken ausscheiden. Diese werden in heissem Wasser gelöst, durch Kochen mit Tierkohle geklärt und entfärbt; das Filtrat wird in heissem Alkohol aufgefangen. Beim Erkalten scheidet sich das Sinalbin in ansehnlichen, nur noch schwach gelblich gefärbten, nadelförmigen Krystallen aus.

Das gereinigte Sinalbin bildet schwach gelblichweisse Nadeln, die ziemlich löslich in kaltem, leicht löslich hingegen in kochendem Wasser, schwer in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Die wässerige Lösung reagiert neutral und schmeckt stark bitter. Sinalbin schmilzt bei 83—84°, verliert aber erst bei 100° sämtliches Krystallwasser. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}$, die ältere Formel $C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}$ muss auf ein Präparat zurückgeführt werden, welches noch ein Mol. Krystallwasser enthielt. Daher rührt auch die ältere Annahme, dass die Spaltung des Sinalbins durch Myrosin ohne Wasseraufnahme stattfindet. Das Sinalbin krystallisiert mit fünf Molekülen Krystallwasser, von denen vier ziemlich leicht über Schwefelsäure entweichen, das letzte aber erst nach acht Wochen. Sinalbin dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links, $[\alpha]_D = -8^0\,23'$. Es besteht hierin eine überraschende Uebereinstimmung mit dem spezifischen Drehungsvermögen des Sinigrins, insoweit als dieses Drehungsvermögen vollständig proportional dem Zuckergehalt ist. Letzterer berechnet sich für Sinigrin mit 1 Mol.

H_2O auf 43,38% $C_6H_{12}O_6$; für Sinalbin mit dem gleichen Krystallwasser auf 23,94%. Wird das spezifische Drehungsvermögen des Sinigrins $[\alpha]_D = -15^0\,13'$ angenommen, so berechnet sich für Sinalbin $[\alpha]_D = -8^0\,24'$. Es muss diese interessante Erscheinung wohl auf eine mit dem Sinigrin analoge Konstitution des Sinalbins zurückgeführt werden. Durch die geringste Spur eines Alkalis wird das Sinalbin intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend rot gefärbt. Reines Sinalbin verhält sich gegen Chlorbaryum ebenso wie das Sinigrin bei gewöhnlicher Temperatur indifferent.

Durch Myrosin wird das Sinalbin in saures schwefelsaures Sinapin, Sinalbinsenföl und Glukose gespalten:

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{42}N_2S_2O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{C_7H_7O.NCS} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6}$$

$$+ \underset{\text{saures schwefelsaures Sinapin.}}{C_{16}H_{24}NO_5HSO_4}$$

Durch Silbernitrat wird in einer Lösung von Sinalbin nach einiger Zeit ein weisser, im Ueberschuss des Reagenzes unlöslicher Niederschlag erzeugt, worauf die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Der Niederschlag besteht aus Silberverbindungen des Sinapins und des Sinalbinsenföls. Wird derselbe mit Schwefelwasserstoff zerlegt, so entsteht ein Gemenge von Schwefel und Schwefelsilber, während das Filtrat neben saurem schwefelsauren Sinapin das Nitril der p-Oxyphenylessigsäure enthält. Eine lösliche Silberverbindung wie dieselbe beim Sinigrin durch Susammenbringen von nur einem Molekül Silbernitrat mit einem Molekül Sinigrin entsteht, konnte nicht erhalten werden. Sehr merkwürdig ist dagegen das Verhalten gegenüber Quecksilbersalzen, da hierbei eine Quecksilberverbindung des Sinalbins gebildet werden kann, welche mit der löslichen, nicht isolierten Silberverbindung des Sinigrins völlig analog ist. Eine derartige Verbindung entsteht, wenn man die

Lösung des Sinalbins mit einer Lösung von neutralem Quecksilberoxydsulfat in verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung bleibt zunächst klar, allmählich entsteht ein schwach gelblich gefärbter, fein krystallinischer Niederschlag einer Verbindung, welche die Elemente des Sinalbinsenföls, der Schwefelsäure und des Sinapins enthält.

$$2\,C_{30}H_{42}N_2S_2O_5 + HgSO_4 + 2\,H_2O = (C_{24}H_{31}N_2S_2O_{10})_2Hg + 2\,C_6H_{12}O_6 + H_2SO_4.$$

Sinalbin — Quecksilberverbindung

Die Verbindung muss als eine Mercuriverbindung aufgefasst werden, wobei an Stelle des Radikals des Traubenzuckers des Sinalbins die äquivalente Menge Quecksilber getreten ist.

Man hat hier also eine Reaktion, welche ganz analog derjenigen ist, welche stattfindet, wenn 1 Molekül Sinigrin mit 1 Molekül Silbernitrat zusammengebracht wird, und es kann dieses gleich wie das Verhalten gegenüber dem polarisierten Lichtstrahl wohl nur auf eine gleiche Konstitution hinweisen. Dass das Sinalbinsenföl nicht als solches im Sinalbin enthalten ist, ergiebt sich weiter aus dem Verhalten der Quecksilberverbindung gegen Natronlauge, wobei nicht Schwefelquecksilber, sondern Quecksilberoxyd abgeschieden wird. Man hat also Grund, hier die Existenz einer zweibasischen Säure anzunehmen, deren Mercaptanwasserstoff durch Quecksilber und deren Schwefelsäurewasserstoff durch das Radikal des Sinapins ersetzt ist. Die Formel des Sinalbins wäre demnach wie folgt zu schreiben:

$$\begin{array}{l} O - SO_2 . O . C_{16}H_{24}O_5 \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 \\ \| \\ N . CH_2 . C_6H_4OH. \end{array}$$

Für eine ätherartige Bindung des Schwefelsäurerestes spricht unbedingt das Verhalten gegen Chlorbaryum und Baryumhydroxyd.

Wird die Sinalbinlösung mit Chlorbaryum versetzt, so tritt weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Aufkochen Abscheidung von Baryumsulfat auf. Erst nach zirka zwölfstündigem Kochen tritt Zersetzung ein unter Bildung von Baryumsulfat, Sinapinchlorid und Paraoxyphenylessigsäure. Mit Baryumhydroxyd entsteht leicht eine Abscheidung von Baryumsulfat.

Sinapin, welches als saures Sulfat bei der Spaltung des Sinalbins entsteht, kommt in grösserer Menge in den schwarzen Senfsamen vor. Es sei hierbei bemerkt, dass dasselbe in den schwarzen Senfsamen fertig gebildet vorhanden und nicht als Spaltungsprodukt eines Glykosides zu betrachten ist. Schwarzer Senf enthält, wie schon gesagt, kein Sinalbin. Zur Gewinnung des Sinapinrhodanids aus dem schwarzen Senf wird das alkoholische Extrakt zu Sirup eingedampft und durch Benzin vom Fett befreit, worauf durch Wasserzusatz harzige Substanzen abgeschieden werden. Hierauf wird in reichlichem Ueberschuss Rhodankalium zugesetzt und die Flüssigkeit mehrere Wochen sich selbst überlassen. Das unreine Sinapinrhodanid scheidet sich in bräunlichen Kryställchen ab. Mittelst Tierkohle werden dieselben gereinigt. Das Sinapinrhodanid wird als eine etwas gelblich gefärbte, lockere, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse erhalten. Beim langsamen Krystallisieren scheidet es sich in ansehnlichen, durchsichtigen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, welche im lufttrockenen Zustande noch ein Molekül Krystallwasser enthalten und bei 178° schmelzen. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Substanz liegt bei 179°. Die Zusammensetzung ist $C_{16}H_{24}NO_5SCN$. Die freie Base lässt sich nicht isolieren; durch konzentrierte Schwefelsäure lässt sich das Rhodanid in alkoholischer Lösung in das saure Sinapinsulfat $C_{16}H_{24}NO_5HSO_4 + 2H_2O$ überführen. Aus dem sauren Sulfat können dann weiter dargestellt werden:

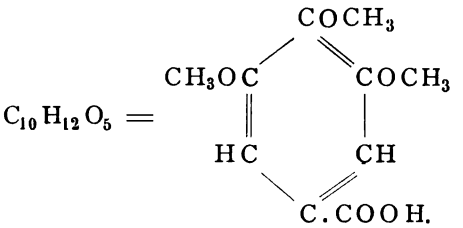
das neutrale Sinapinsulfat, $C_{16}H_{24}NO_5SO_4 + 5\,H_2O$,
das Sinapinjodid, $C_{16}H_{24}NO_5J + 3\,H_2O$,
das Sinapinbromid, $C_{16}H_{24}NO_5Br + 3\,H_2O$,
das Sinapinchlorid, $C_{16}H_{24}NO_5Cl$ und
das Sinapinnitrat, $C_{16}H_{24}NO_5 . NO_3 + 2\,H_2O$.

Unter dem Einflusse von Alkalien und Barytwasser zerfällt das Sinapin in Cholin und Sinapinsäure:

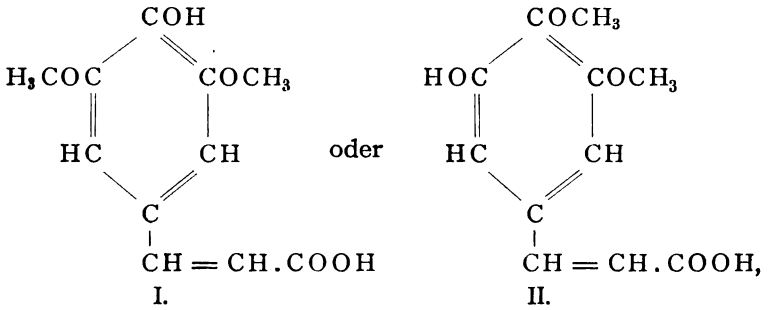
$$\underset{\text{Sinapin}}{C_{16}H_{25}NO_6} + H_2O = \underset{\text{Cholin}}{NC_5H_{15}O_2} + \underset{\text{Sinapinsäure.}}{C_{11}H_{12}O_5}$$

Diese Spaltung tritt so leicht ein, dass es überhaupt nicht möglich ist, die freie Base aus ihren Salzen durch Alkali frei darzustellen. Da die Konstitution des Cholins genügend festgestellt ist, brauchen wir nur die genaue Zusammensetzung der Sinapinsäure zu kennen, um zur Konstitution des Sinapins und weiter des Sinalbins zu gelangen.

Sinapinsäure liefert mit Baryumkarbonat ein neutrales Salz, welches sich von zwei Molekülen Säure durch Ersatz von je einem Carboxylwasserstoff ableitet. Durch Kochen des Sinapinrhodanids mit Barytwasser ensteht ein basisches Salz. Mit Aethylalkohol und Salzsäuregas liefert die Sinapinsäure einen Monoäthylester, $C_{11}H_{11}O_5 . C_2H_5 + H_2O$. Sinapinsäure enthält somit eine Carboxylgruppe. Mit Essigsäureanhydrid giebt die Sinapinsäure eine monoacetylierte Verbindung $C_{11}H_{11}O_5 . CH_3CO$, wodurch die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe bewiesen ist. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure unter Zusatz von etwas amorphem Phosphor spaltet die Sinapinsäure zwei Methoxylgruppen ab. Mit Jodmethyl entsteht Methylsinapinsäuremethylester; durch Verseifung bildet sich hieraus leicht Methylsinapinsäure, $C_{12}H_{14}O_5$, vom Schmelzpunkt 123,5°. Wird diese methylierte Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung oxydiert, so erhält man Trimethylgallussäure:



Hiernach sind also für die Sinapinsäure selber nur noch zwei Formeln möglich:



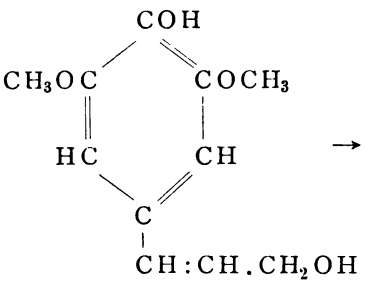
welche sich nur durch die Stellung der beiden in derselben nachgewiesenen Methoxylgruppen unterscheiden. Die Formel der Trimethylgallussäure und der Methylsinapinsäure differieren nur um zwei CH-Gruppen, die erstere kann also nur durch Aboxydation einer Seitenkette, C — CH = CH — — COOH, entstanden sein. Bei der Oxydation von Acetylsinapinsäure entsteht eine Säure, welche völlig identisch ist mit Acetylsyringasäure, und welche beim Kochen mit Barytwasser Syringasäure, $C_9H_{10}O_5$, liefert.

Die Stellung der Methoxylgruppen zu den Hydroxylgruppen in der Sinapinsäure muss somit dieselbe sein, wie bei der Syringasäure, die Hydroxylgruppe muss somit zur Seitenkette die Parastellung einnehmen. Von den oben angegebenen Formeln für Sinapinsäure ist daher die mit I. bezeichnete als die richtige anzusehen. Der direkte Beweis

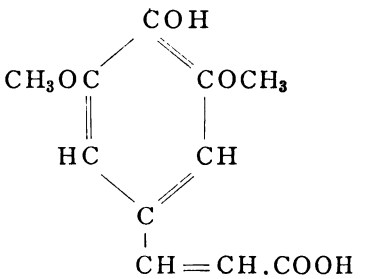
hierfür wird durch die Ueberführung der Sinapinsäure in Dioxychinondimethyläther mittelst Kaliumdichromat und Schwefelsäure geliefert:

$$\underset{\text{Sinapinsäure}}{C_{11}H_{12}O_5} \rightarrow \underset{\text{Dioxychinon-dimethyläther.}}{C_8H_8O_4}$$

Es sei hier noch auf die interessante Thatsache hingewiesen, dass die Sinapinsäure in direkter Beziehung zu dem Syringenin, dem Spaltungsprodukt des Glykosids Syringin steht. Das Syringenin ist der Alkohol der Sinapinsäure:

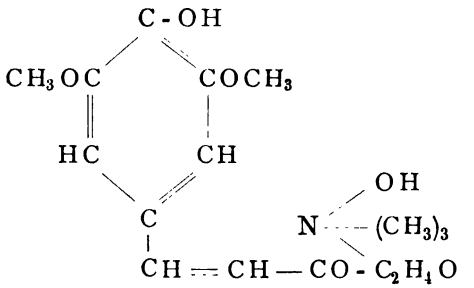


Syringenin



Sinapinsäure.

Da nun das Sinapin als ein Ester des Cholins und der Sinapinsäure aufzufassen ist, wäre die Formel des Sinapins wie folgt zu schreiben:



Sinapin.

Indican,

$C_{52}H_{62}N_2O_{34}$.

Das Indican[1]) ist derjenige Bestandteil verschiedener Pflanzen, aus welchem durch Spaltung der Indigo entsteht. Es wurde zuerst im Waid, *Isatis tinctoria* L. nachgewiesen und später in verschiedenen Papilionaceen wie *Indigofera tinctoria, I. anil, I. argentea, I. disperma* und anderen *I.*-Arten; weiter noch in *Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium* und anderen Arten. Man kann das Indican durch Ausziehen mit kaltem Alkohol erhalten. Es bildet einen hellbraunen Sirup von widerlichem, schwach bitterem Geschmack und saurer Reaktion, löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Essigsaures Blei giebt in der alkoholischen Lösung des Indicans einen gelben Niederschlag, in der wässerigen Lösung erst nach Zusatz von Ammoniak. Durch ein in der Pflanze anwesendes Ferment wird das Indican in Indigblau (Indigotin) und Dextrose (Indigglucin) gespalten:

$$\underset{\text{Indican}}{C_{52}H_{62}N_2O_{34}} + 4\,H_2O = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 6\,\underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{10}O_6}$$

Das Indigblau ist der wesentliche Bestandteil des rohen Indigos. Schon durch mässiges Erwärmen wird das Indican zersetzt. Beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung ent-

---

[1]) Schunck, Journ. f. prakt. Chem. 66, S. 321; 73, S. 268; 74, S. 99 u. 174; S. 75 u. 376; Schunck und Römer, Ber. d. d. Chem. Ges. 12 (1879), S. 2311; Baumann und Tiemann, Ebenda S. 1098; C. J. van Lookeren Campagne, Landw Versuchsst. 45, S. 195; Krafft und Weilandt, Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 2242; Arthur Michael, Ebenda 28 (1895), S. 1632; Baeyer und Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. 140, S. 29; Fritzsche, Ebenda 44, S. 290; Sommaruga, Ebenda 195, S. 305; Erdmann, Journ. f. prakt. Chem. 24, S. 11; Baeyer, Ber. d. d. Chem. Ges. 11, (1878), S. 1228; 12 (1879), S. 456, 1315; 13 (1880), S. 2254; 15 (1882) S. 50 u. 775; 16 (1883), S. 2188; Baeyer und Emmerling, Ebenda 2 (1869), S. 680; 3 (1870), S. 514; Claisen und Shadwell, Ebenda 12 (1879), S. 350; Nencki, Ebenda 7 (1874) S. 1593; 8 (1875), S. 727; 9 (1876), S. 299; Schwarz, Jahresber. f. Chem. 1863, S. 557.

stehen verschiedene nur sehr unvollständig bekannte Produkte. Barytwasser soll schon in der Kälte die Spaltung in sirupförmiges Indicanin und Dextrose bewirken. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren entstehen ausser Indigblau und Dextrose Leucin, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und verschiedene, schlecht charakterisierte Substanzen wie α- und β-Indifulvin, Indihumin, Indifuscon und Indiretin. Bei der Zersetzung durch Salzsäure unter Abschluss der Luft entstehen weder Indigblau noch Indigweiss, wird aber alsdann Eisenchlorid hinzugebracht, so bildet sich Indigblau und anscheinend Indigrubin.

Indigo. Zur Gewinnung des Farbstoffes werden in Indien die Pflanzen kurz vor der Blüte dicht über dem Boden abgeschnitten und in gemauerte Gruben oder Holzbottiche gebracht, wo man sie mit Brettern und Steinen beschwert und mit Wasser bedeckt. Die unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eintretende Gärung ist nach 12 bis 15 Stunden beendigt, worauf die gelbe Flüssigkeit in die tiefer stehenden „Schlagküpen" abgezogen und durch Schlagen mit Rudern oder Schaufeln in Bewegung versetzt und in innige Berührung mit Luft gebracht werden. Dadurch wird der Farbstoff als blaue, flockige Masse abgeschieden, die sich bei längerem Stehen zu Boden setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgelassen, der blaue Schlamm gesammelt, mehrere Stunden mit Wasser gekocht, durch Tücher filtriert und gepresst. Die Presskuchen werden in Stücke geschnitten und getrocknet. Der Indigo als Handelsware bildet eine feste Masse und mehr oder weniger würfelförmige Stücke. Roher Indigo enthält 20—90% Indigblau, daneben Indigrot, Indigbraun, Indigleim, Wasser und mineralische Bestandteile. Nach Girardin[1]) enthält ein normaler, guter bengalischer Indigo etwa

[1]) Leçons de Chemie élémentaire 2, 604.

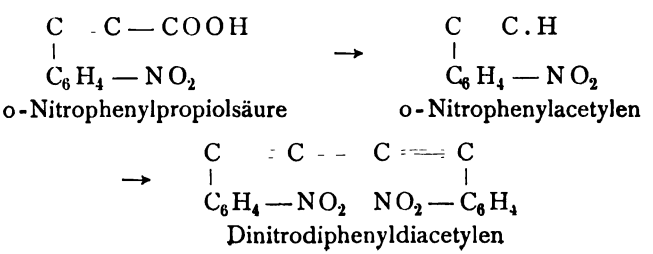
Indigblau	61,4 %,
Indigrot	7,2 „
Indigbraun	4,6 „
Indigleim	1,5 „
Mineralstoffe	19,6 „
Wasser	5,7 „.

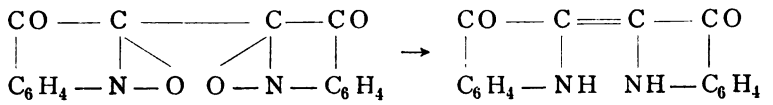
Bei der Darstellung des Indigos wird anfangs durch den Einfluss reduzierender Körper Indigweiss gebildet, welches alsdann durch die Berührung mit Licht oxydiert und wieder in Indigblau übergeführt wird. Das mit dem Indigblau isomere Indigrot (Indirubin) bildet ein braunrotes Pulver, das ziemlich leicht in Alkohol löslich und dadurch vom Indigblau trennbar ist. Es ist ein natürlicher Begleiter des Indigblaus und kann synthetisch durch Reduktion von Isatinchlorid und durch Wechselwirkung zwischen Isatin und Indoxyl (s. u.) erhalten werden.

Indigblau (Indigotin) kann rein erhalten werden durch Ausziehen mit Anilin oder Chloroform und Krystallisation aus diesen Lösungsmitteln. Synthetisch ist das Indigblau in verschiedener Weise erhalten worden. Durch Rückbildung kann es aus den verschiedenen zu beschreibenden Verbindungen dargestellt werden, welche durch Reduktion oder Oxydation aus dem Indigblau entstehen. Da nun auch diese Verbindungen synthetisch dargestellt sind, finden wir darin ebenso viele Grundsubstanzen für den weiteren Aufbau des Indigblaus. Die erste sichere künstliche Darstellung des Indigblaus hat Nencki angegeben, indem er zuerst das Indol aus Eiweisskörpern mit Hilfe des Pankreasferments darstellte und dann durch Oxydation mit Ozon das Indigblau erhielt. Aus dem Isatin erhält man das Indigblau durch Behandlung mit einem Gemisch von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid. Es ist hier nicht die Stelle, um sämtliche Synthesen des Indigos zu beschreiben, es muss in dieser Hinsicht auf die speziellen Handbücher hingewiesen werden. Eine gute Uebersicht

mit ausführlichen Litteraturaufgaben findet man z. B. in Nietzki, Chemie der organischen Farbstoffe. Es seien hier nur einige Synthesen erwähnt, welche für die Kenntnis der Konstitution des Indigblaus von Interesse sind.

Baeyer erhielt das Indigblau auf verschiedenen Wegen aus der Zimmtsäure. o-Nitrozimmtsäure giebt mit Brom o-Nitrodibromhydrozimmtsäure, welche bei vorsichtiger Behandlung mit Alkalien zwei Moleküle Bromwasserstoff abspaltet und in o-Nitrophenylpropiolsäure übergeht. Letztere liefert beim Kochen mit Kalilauge Isatin, welches seinerseits wieder durch alkalische Reduktionsmittel in Indigblau verwandelt werden kann. Bei Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung giebt die o-Nitrozimmtsäure o-Nitrophenylchlormilchsäure; letztere geht durch Behandlung mit Alkalien in o-Nitrophenyloxyacrylsäure über, und diese zersetzt sich beim Erhitzen für sich sowie in Phenol oder Eisessig unter Bildung von Indigblau. Besonders wichtig ist die Bildung von Indigblau aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Ueberführung dieser in Dinitrodiphenyldiacetylen, da Baeyer hierin eine wichtige Stütze für die Annahme findet, dass im Indigblaumolekül die Kohlenstoffatome in folgender Weise: $C_6H_5 - C - C - C - C - C_6H_5$ angeordnet sind. Die o-Nitrophenylpropiolsäure geht beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen über. Wird die Kupferverbindung des letzteren mit Ferricyankalium oxydiert, so entsteht Dinitrodiphenyldiacetylen, welches durch rauchende Schwefelsäure in das isomere Diisatogen übergeführt wird. Bei der Reduktion des Diisatogens entsteht Indigblau:





Diisatogen Indigblau.

Technisch von grosser Bedeutung sind die Synthesen von Indigo, bei welchen die Anthranilsäure als Ausgangsmaterial dient. Der nach oben angegebenen Methoden synthetisch dargestellte Indigo wird geringer geschätzt als das natürliche Produkt; in neuester Zeit ist es der Badischen Anilin- und Sodafabrik gelungen, ein von Heumann angegebenes Verfahren derart zu vereinfachen, dass die synthetische Darstellung des Indigos zu lohnenden Resultaten führen dürfte. Heumann erhielt beim Kochen von Anthranilsäure mit Chloressigsäure Phenylglycin-o-Carbonsäure. Durch die Einwirkung von Kali zerfällt dieselbe in Pseudoindoxyl und Kaliumkarbonat. Das Pseudoindoxyl geht bei der Oxydation sofort in Indigblau über. Die Badische Anilin- und Sodafabrik führt nun die Anthranilsäure direkt in Indoxyl über, indem sie eine Mischung aus Anthranilsäure und Glycerin der Kalischmelze unterwirft. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wenn man anstatt Glycerin dessen Essigsäureäther, die Acetine, das Chlor- und Epichlorhydrin, Glycerate, Glycol, Mannit, Stärke sowie Zellulose oder Baumwolle anwendet.

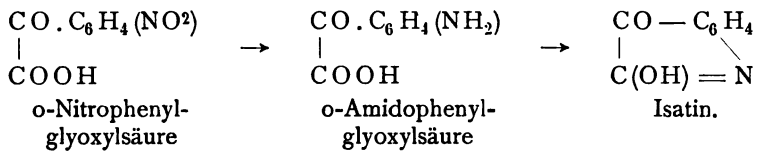
Das Indigblau bildet ein Pulver von dunkelblauer Farbe, welches in Wasser, Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien unlöslich, in kochendem Anilin, Nitrobenzol, Phenol, Chloroform, Petroleum, Paraffin und venetianischem Terpintin löslich ist. Es sublimiert in kupferglänzenden Nadeln und scheidet sich aus der kochenden Anilinlösung in tiefblauen Krystallen mit kupferrotem Metallglanze ab. In ein zugeschmolzenes Röhrchen, bei 385° eingeführt, schmilzt das künstliche Indigblau bei 390—392°. Im Vacuum des Kathodenlichtes sublimiert das reine Indigblau bei 156—158° unzersetzt. Nicht alle Lösungen

des Indigblaus zeigen dieselbe Färbung; während z. B. die Chloroform- und Anilinlösung indigblau gefärbt sind, besitzt die Paraffinlösung die purpurrote Farbe des Indigodampfes. Die Zusammensetzung des Indigblaus entspricht der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Indigblau zunächst unverändert mit grüner Farbe, beim Erhitzen tritt unter Bildung von uulfosäuren Blaufärbung ein. Bei trockener Destillation liefert es Anilin, beim Schmelzen mit Kali Anilin, Anthranilsäure und Salicylsäure. Mit Oxydationsmitteln entsteht Isatin, letzteres wird durch Einwirkung von Chlor zunächst in Chlorderivate, schliesslich in gechlorte Phenole und Chloranil übergeführt. Mit Brom entstehen die entsprechenden Bromabkömmlinge.

In heisser, konzentrierter Kalilauge löst sich das Indigblau (vermutlich unter Bildung von Indigweiss und Isatinsäure) mit orangegelber Farbe. Durch Reduktion in alkalischer Lösung geht es in Indigweiss, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, über; letzteres oxydiert sich an der Luft fast augenblicklich unter Abscheidung von Indigblau. Mit Benzoylchlorid giebt das Indigblau eine Dibenzoylverbindung, $C_{16}H_8N_2O_2(OC_7H_5)_2$. Durch Oxydation von Diacetylindigweiss entsteht Diacetylindigblau. Chlor- und Bromderivate des Indigblaus können aus den entsprechenden Isatinderivaten erhalten werden. Auch aus den Chlor- und Bromderivaten des o-Nitrobenzaldehyds lassen sich die entsprechenden Verbindungen des Indigblaus darstellen. Ebenso erhält man Dinitro- und Diamidoindigo aus Dinitroisatin.

Isatin entsteht bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch kann das Isatin erhalten werden durch Rückbildung aus Indol und Oxindol, auch durch direkten Aufbau aus Orthonitrobenzoylchlorid. Mit Cyansilber entsteht hieraus o-Nitrobenzoylcyanid, welches beim Verseifen mit Salzsäure und nachfolgender Behandlung mit Alkali in o-Nitrophenylglyoxylsäure übergeführt wird. Durch Reduktion der letzteren in alkalischer Lösung

entseht ein Salz der Isatinsäure, aus welchem durch Säuren das Isatin abgeschieden werden kann:



Das Isatin bildet gelbrote, bei 200—201° schmelzende, glänzende Prismen, löst sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser, reichlich in Alkohol und Aether und sublimiert zum Teil ohne Zersetzung. Durch verdünnte Salpetersäure wird es in Nitrosalicylsäure übergeführt. Beim Schmelzen mit Kali liefert es Anilin. Mit Chromsäure in essigsaurer Lösung entsteht Anthranilcarbonsäure. Phosphorpentachlorid verwandelt das Isatin in Isatinchlorid, letzteres geht durch Reduktion in Indigblau über. Durch Reduktion mit Schwefelammonium geht das Isatin in Isatid $C_{16}H_{12}N_2O_4$ über, welches in ähnlicher Beziehung zum Isatin wie das Indigweiss zum Indigblau steht. Durch energische Reduktionsmittel entsteht Indol, Oxyindol und Dioxyindol. Beim Erwärmen des Isatins mit starker Alkalilauge entstehen die Salze der Isatinsäure.

Isatinsäure, $C_6H_4\begin{cases}CO.COOH\\NH_2\end{cases}$, wird erhalten durch Zerlegen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Säure ist im freien Zustande sehr unbeständig und zerfällt schon beim Kochen ihrer Lösung in Isatin und Wasser.

Dioxindol, $\begin{matrix}CH(OH)-CO\\ |\quad\quad\ |\\ C_6H_4-NH\end{matrix}$, entsteht als erstes Produkt bei der Reduktion des Isatins mit Zinkstaub und ist als inneres Anhydrid der o-Amidomandelsäure aufzufassen.

Beim Stehen an der Luft oxydiert sich die wässerige Lösung wieder zu Isatin.

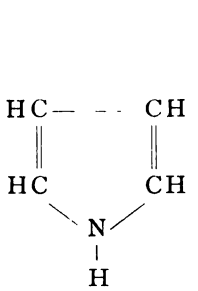
Oxindol, $\begin{matrix} CH_2 - CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - NH \end{matrix}$, ist das innere Anhyrid der o-Amidophenylessigsäure und entsteht aus dem Isatin durch Reduktion mit Natriumamalgam sowie synthetisch durch Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure mit Zinnchlorür, sowie der Acetyl-o-Amidomandelsäure mit Jodwasserstoffsäure.

Indol wurde zuerst durch Reduktion des Indigblaus dargestellt. Synthetisch kann es dargestellt werden durch Durchleiten von Diäthylorthotoluidin durch glühende Röhren, auch durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile. Auf Grund von letzterer Synthese wird allgemein die Formel:

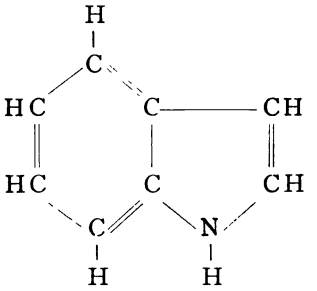
$$\begin{matrix} CH = CH \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4 - NH \end{matrix}$$

angenommen.

Das Indol ist die Grundsubstanz sämtlicher Farbstoffe der Indigogruppe. Es steht zum Pyrrol in ähnlicher Beziehung wie das Naphthalin zum Benzol.

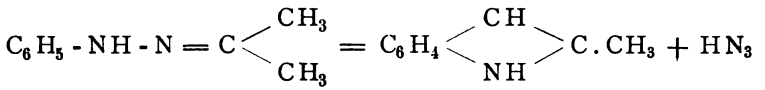


Pyrrol



Indol.

Indol bildet farblose Blättchen von eigentümlichem, unangenehmen Geruch, welche bei 52° schmelzen und bei 245° unter teilweiser Zersetzung sieden. Als sehr wichtig sei hier noch eine allgemeine Reaktion erwähnt, nach welcher E. Fischer alkylierte Indole darstellte. Aus Ketonen und Phenylhydrazin werden Hydrazone gebildet und diese durch Erhitzen mit Chlorzink unter Ammoniakabspaltung in substituierte Indole übergeführt:

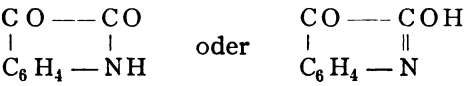


Methylindol.

Indol geht im tierischen Organismus in Indoxylschwefelsäure über und kommt in dieser Form im Harn der Pflanzenfresser vor. Indoxyl ist isomer mit Oxindol. Die Carbonsäure des Indoxyls, die Indoxylsäure, entsteht durch Reduktion des o-Nitrophenylpropiolsäureesters mit Schwefelammonium. Sie zerfällt beim Erhitzen in Indoxyl und Kohlensäure; durch Oxydationsmittel geht sie in Indigblau über.

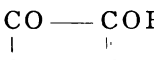
Konstitution des Isatins und des Indigblaus.

Das Isatin ist als ein inneres Anhydrid der Orthoamidophenylglyoxylsäure aufzufassen, welche Ansicht durch die oben beschriebene Bildungsweise aus o-Nitrophenylglyoxylsäure bestätigt wird. Verschiedene von Baeyer beobachtete Thatsachen weisen aber auch darauf hin, dass das Isatin ein Hydroxyl enthält. Es bleiben somit folgende Formeln möglich:

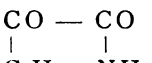


Eine ähnliche Erscheinung können wir beim Indoxyl und bei der Indoxylsäure wahrnehmen. Auch hier sind

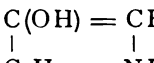
Gründe anzuführen, welche für Formeln sprechen, in denen ein Hydroxyl vorkommt, und andere, welche eine Ketongruppe wahrscheinlich machen. v. Baeyer nimmt nun an, dass man bei diesen Körpern zwei tautomere Formen hat, und stellt für dieselben folgende Formeln auf:



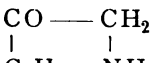
Isatin



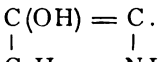
Pseudoisatin



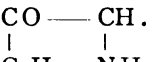
Indoxyl



Pseudoindoxyl

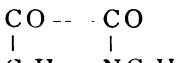


Indoxylsäure

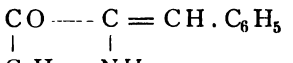


Pseudoindoxylsäure.

Die Pseudoformen sind die labilen und nicht im freien Zustande existierbar, sie werden stabil, wenn Wasserstoff in ihnen durch gewisse Radikale ersetzt wird, und zwar genügen für das Pseudoisatin einwertige Gruppen, während im Pseudoindoxyl eine zweiwertige Gruppe die beiden an einem Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatome vertreten muss.

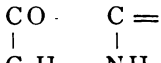


Aethylpseudoisatin



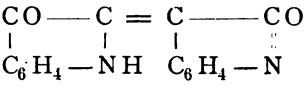
Benzylidenpseudoindoxyl.

Nach allen bekannten Thatsachen muss im Indigblau der im Pseudoindoxyl enthaltene zweiwertige Rest



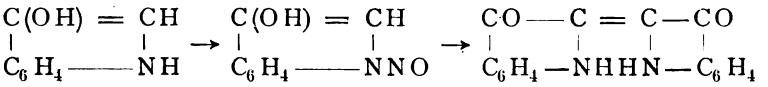
vorkommen.

Baeyer nennt diesen Rest Indogengruppe und deutet Körper, in welchen letztere an Stelle eines Sauerstoffatoms tritt mit dem Namen Indogenide an. Man kann nun das Indigblau entweder als eine Verbindung zweier Indogengruppen ansehen, oder dasselbe als das Indogenid des Pseudoisatins betrachten. Das Indirubin repräsentiert in ähnlicher Weise das Indogenid des Isatins, es entsteht durch Einwirkung von Isatin auf Indoxyl, wo eine Umlagerung in Pseudoindoxyl angenommen werden muss.



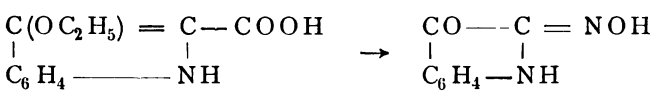
Indirubin.

Diese Schlüsse finden ihre Berechtigung in den folgenden Thatsachen: Wird Indoxyl mit salpetriger Säure zusammengebracht, so entsteht das Indoxylnitrosamin, welches bei der Reduktion in Indigblau übergeht.



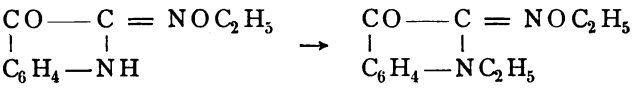
Indoxyl — Indoxylnitrosamin — Indigblau.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylindoxylsäure entsteht eine Isonitrosoverbindung, welche bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation in Isatin übergeht. Zunächst werden bei dieser Reaktion die Carboxyl- und die Aethylgruppe der Aethylindoxylsäure abgespalten, da aber die Isonitrosogruppe immer doppelt gebunden an dem Kohlenstoffatom vorkommt, muss hier eine molekuläre Umlagerung angenommen und die Isonitrosoverbindung als ein Isonitroso-pseudoindoxyl betrachtet werden.



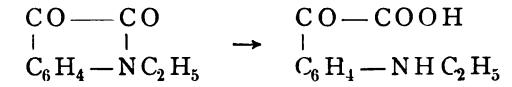
Aethylindoxylsäure — Isonitroso-pseudoindoxyl.

Durch Aethylirung geht diese Verbindung zunächst in den Monoäthyläther und beim weiteren Aethyliren in den Diäthyläther über. Ersterer muss als Pseudoisatin-äthyl-α-Oxim bezeichnet werden, letzterer als der Aethyläther desselben.



Pseudoisatin-äthyl-α-oxim — Aethyl-pseudoisatin-äthyl-α-oxim.

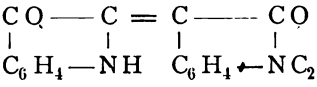
Der Diäthyläther liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation Aethylpseudoisatin, welches durch Alkalien in Aethylisatinsäure übergeht.



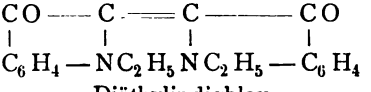
Aethylpseudoisatin — Aethylisatinsäure.

Das Aethylpseudoisatin geht bei Einwirkung von Hydroxylamin in das β-Oxim über.

Aethylpseudoisatin verbindet sich mit Indoxyl zu Indogenid:

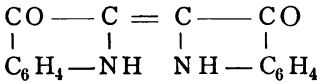


Das diäthylierte Pseudoisatin-α-oxim geht durch vorsichtige Reduktion in Diäthylindigblau über. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie die Ueberführung von Pseudoisatoxim inIndigblau. Bei dieser Reduktion werden die Isonitrosogruppen abgespalten und mit ihnen natürlich diejenigen Aethylgruppen, welche an denselben verbunden waren. Da also die am Stickstoff befindlichen Aethylgruppen nicht an der Reaktion beteiligt sind, muss dem Diäthylindigblau die Formel:



Diäthylindigblau

und dem Indigblau selber die Formel



Indigblau

zukommen.

In folgenden Sätzen fasst Baeyer die Gründe zusammen, welche ihn zur Aufstellung dieser Konstitutionsformel bestimmten:

1. Das Indigblau enthält die Imidgruppe.

2. Nach der Bildung des Indigblau aus Diphenyldiacetylen sind die Kohlenstoffatome in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_4 — C — C — C — C — C_6H_4.$$

3. Das Indigblau entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoff des Pseudoisatins.

Cheiranthin,[1])

das giftige Glykosid von *Cheiranthus Cheiri*, wird aus den Blättern oder Samen mit Wasser oder Alkohol extrahiert. Das Extrakt wird zur Entfernung des Oeles mit Petroläther ausgeschüttelt und mit Bleiacetat bezw. Bleiessig ausgefällt. Aus dem Filtrate wird das Blei durch Schwefelsäure entfernt, worauf nach Einengen der Flüssigkeit das Glykosid durch Zusatz von Magnesium-, Natrium- oder

[1]) Schlagdenhaufen und Reeb, Arch. f. Exper. Pathol. u. Pharmak. 41. S. 302; Journal de Pharm. d'Als. Loth. 1896. Nr. 7.

Ammoniumsulfatlösung ausgefällt wird. Man erhält das Cheiranthin in gelben Flocken.

Saxifragaceae.

Die zu dieser Familie gehörigen, in Betracht kommenden Pflanzen *Ribes rubrum, Hydrangea arborescens* und *Dichroa febrifuga* Lour. liefern uns die respektiven Glykoside: Glykobernsteinsäure, Hydrangin und Dichroin.[1])

Glykobernsteinsäure

kommt[2]) in den unreifen Früchten von *Ribes rubrum* und *Ribes Grossularia* vor, ist aber auch in Aepfeln, Pflaumen, Kirschen, Bananen und anderen Früchten nachgewiesen worden und scheint überhaupt im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitet zu sein. Die bekannte Erscheinung des Safts der entsprechenden Pflanzenteile, Jod unter Entfärbung aufzunehmen, wird durch die Anwesenheit dieses Glykosides verursacht. Das Glykosid selbst ist bisher nicht isoliert und auch nicht künstlich dargestellt worden. Das oben angedeute Jodderivat des Glykosids wird schon bei der Fällung durch Bleiessig in Monojodbernsteinsäure und Glukose gespalten.

Hydrangin,

das Glykosid[3]) der *Hydrangea arborescens*, wird durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Alkohol erhalten. Das Extrakt wird mit 1 prozentiger Schwefelsäure erschöpft und die

[1]) Hartwich, Neuen Arzen. Drog. S. 127.

[2]) Brummer u. Chuard, Ber. d. d. Chem. Ges. 19, (1886), S. 595; Buignet, Ann. d. Chim. et Physik (3) 61, S. 282.

[3]) Bondurant, Am. Journ. of Pharm. 1887, S. 123; Schroeter, Ebenda 19, (1889), Nr. 3.

saure Lösung mit Chloroform zur Entfernung des Farbstoffes ausgeschüttelt. Das Glykosid wird alsdann durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Es bildet eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 228° und von der Zusammensetzung. $C_{34}H_{25}O_{11}$. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine violettrote Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Alkalien und Ammoniak lösen das Hydrangin mit opalblauer Fluorescenz. Die Lösung in 80 prozentiger Essigsäure fluoresziert ebenfalls, beim Verdünnen mit Wasser nimmt die Fluorescenz zu. Beim Spalten mit verdünnter Säure liefert das Glykosid einen in Chloroform löslichen, braunroten, harzartigen Körper.

Rosaceae.

Diese Familie ist für uns von besonderem Interesse, weil in der zu ihr gehörigen Art *Saponaria officinalis* das erste zu der Klasse der Saponinsubstanzen gehörige Glykosid aufgefunden wurde. Wir finden hier weiter das Sapotoxin, die Quillajasäure, das Phloridzin, das Amygdalin, das Gilleïn[1]) und Gillenin, das Villosin, das Fragarianin und das Pittosporin,[2]) während die für andere Pflanzenfamilien charakteristischeren Glykoside Salicin in *Spiraea ulmaria* und das Aesculin in *Rumex spinosa* nachgewiesen worden sind. Der Besprechung der Saponinglykoside, Sapotoxin und Quillajasäure sei folgendes Allgemeine über die interessante Klasse der Saponinsubstanzen vorhergesagt:

Saponinsubstanzen.

Im Jahre 1808 erhielt J. C. C. Schrader aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* ein Glykosid, dem er den Namen

[1]) Glykoside der *Gillenia stipulacea* Nutt. Curry, Am. J. of Pharm. 1892, S. 513 durch Hartwich, Neuer. Arzen. Drogen.

[2]) Pittosporin ist das bitterschmeckende Glykosid aus *Pittosporum floribundum* durch Hartwich l. c.

Saponin gab. Er kochte die zerkleinerte Wurzel oder den trockenen wässerigen Auszug derselben mit Alkohol aus und filtrierte heiss; aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen desselben das Saponin pulverförmig aus. In gleicher Weise wurden später in verschiedenen anderen Pflanzen Körper aufgefunden, welche in ihren allgemeinen Eigenschaften dem Saponin sehr ähnlich waren und daher auch mit dem allgemeinen Namen Saponin bezeichnet wurden. Das Wort Saponin deutet also einen Kollektivbegriff an und umfasst sämtliche glykosidischen Pflanzenstoffe, welche als gemeinsame Merkmale folgende Eigenschaften zeigen: Die wässerigen Lösungen schäumen stark beim Schütteln, schmecken kratzend, erregen im gepulverten Zustande Niesen, hindern Stoffe, welche in Wasser fein verteilt sind, am Absetzen und lösen rote Blutkörperchen auf. Nach den verschiedenen Pflanzen, aus denen es gewonnen wurde, erhielt das Saponin auch verschiedene Namen, welche nur so lange eine gewisse Bedeutung hatten, als man annahm, dass die Saponinarten der verschiedenen Pflanzen auch thatsächlich in ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden seien. Je länger, je mehr stellte sich aber heraus, dass man in dieser Körperklasse mit vielen Schwierigkeiten zu thun hatte, welche teilweise dadurch entstanden, dass die analysierten Körper keine einheitlichen Produkte waren, sondern Mischungen von zwei oder mehr saponinartigen Bestandteilen, wie es Kobert z. B. für das Quillaja-Saponin u. a. nachgewiesen hat. Ein weiterer Umstand, welcher den Wert der in der Litteratur über Saponine vorkommenden Angaben bedeutend herabdrückt, ist die Schwierigkeit, die Körper in wasserfreiem Zustande rein darzustellen. Je nach der Darstellungsmethode ändern sich in vielen Fällen nicht nur die chemische Zusammensetzung der Saponine, sondern auch die sonstigen Eigenschaften; es ist deshalb von wesentlicher Bedeutung, hier die Darstellungsmethoden näher zu berücksichtigen. Ein besonderes Verdienst um die Kenntnis der Saponine hat sich Kobert erworben, der zusammen mit

seinen Schülern Pachorukow, Atlass, Tufanow, Jukna, Kruskal, Mohrberg u. a. kritische Studien über die unter verschiedenen Namen bekannten Saponinsubstanzen lieferte.

Die älteste Methode der Darstellung von Saponin ist die von Schrader angegebene. Man erhält dabei aus der heissen alkoholischen Lösung (s. o.) ein nicht völlig reines Pulver. Zur Reinigung des aus *Quillaja saponaria* erhaltenen Saponins sind nun verschiedene Vorschläge gemacht worden. Rochleder und seine Schüler[1]) fügten zur konzentrierten wässerigen Saponinlösung heiss gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss hinzu, wobei das Saponin in Form einer Barytverbindung ausfällt, welche in Wasser wie in überschüssigem Saponin löslich, in überschüssigem Barytwasser vollkommen unlöslich ist und daher mit letzterem gewaschen werden kann. Durch Kohlensäure wird das Saponin aus dieser Barytverbindung wieder freigemacht. Nach Stütz[2]) stellt man zuerst aus dem unreinen Saponin die Acetylverbindung dar und regeneriert das Saponin darauf aus derselben. Greene mischte den wässerigen Auszug der Wurzel von *Chamaelirium luteum* mit MgO und dunstete die Masse bis zur Trockene ein. Die Magnesiamasse wurde dann zu einem Pulver zerrieben und mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abfiltriert und auf dem Wasserbade verdunstet. Nach Kobert und Pachorukow[3]) wird das wässerige Dekokt der Pflanzenteile zuerst mit neutralem essigsauren Blei im Ueberschuss ausgefällt, wobei alsdann bei den Pflanzen, welche zwei verschiedene Saponine enthalten, dasjenige mit saurem Charakter niedergeschlagen wird. Der Bleizuckerniederschlag wird nach dem Auswaschen zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der zweite Saponinkörper bleibt im Filtrat gelöst. (*Senega, Quillaja.*) Er wird als-

[1]) Wien. Akad. Berichte, 11, S. 335, (1854); 45, S. 7, (1862).
[2]) Liebig's Annalen der Chemie u. Pharm., Bd. 218, (1883), S. 231.
[3]) Kobert's Arbeiten.

dann mit Bleiessig niedergeschlagen und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zur Entfernung der Farbstoffe und zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Produkt mit einer kochenden Mischung von 1 T. absolutem Alkohol und 4 T. Chloroform oder bei wenig gefärbten Produkten nur mit kochendem Alkohol behandelt, wobei der grösste Teil des Saponinkörpers in Lösung geht, die Salze und Farbstoffe aber ungelöst bleiben. Wie Kobert nachgewiesen hat, wird nach dem Verfahren Schrader's nur eine der beiden in vielen Pflanzen vorkommenden Saponinsubstanzen erhalten. Bei der Quillajarinde blieb die Quillajasäure, bei der Senegawurzel die Polygalasäure gelöst, während sich nur das Sapotoxin resp. das Senegin in der Kälte aus dem Alkohol ausschied. Nach der Kobert'schen Wahrnehmung ist sowohl die Rochleder'sche wie die Stütz'sche Methode zur Reinigung der Saponinkörper pharmakologisch wertlos, denn sowohl durch die mehrmalige Fällung und Eindunstung mit Barythydrat, als auch durch die Regenerirung des Saponins aus der Acetylverbindung werden die giftigen Eigenschaften des Saponins des Handels völlig vernichtet. Auf Vorschlag von Kobert wird nun der Ausdruck Saponin nur für das gänzlich unwirksame Produkt, welches aus der Quillajarinde dargestellt und durch das Acetylverfahren gereinigt ist, beibehalten. Alle andern, wirksamen Saponinkörper werden also mit speziellen Namen bezeichnet.

Flückiger[1]) und Kobert[2]) haben versucht, die verschiedenen Saponinsubstanzen in verschiedene homologe Reihen zu klassifizieren. Flückiger gab die allgemeine Formel $C_n H_{2n-10} O_{18}$, während Kobert die allgemeine Formel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ aufstellte. Allerdings konnten verschiedene bisher bekannte Saponinformeln nicht in diese Reihen angepasst werden, aber Kruskal und Kobert nehmen

---

[1]) Arch. der Pharm. Bd. 210, 1877, S. 532.

[2]) Arbeiten des Pharmak. Institut. zu Dorpot VI, 1891, S. 29.

an, dass dies wahrscheinlich auf den Wassergehalt der analysierten Körper zurückgeführt werden muss. Mit dieser Annahme gelang es Kruskal und Kobert, die bekannten Saponinsubstanzen in folgender Weise in den beiden Reihen unterzubringen:

I. Substanzen, deren prozentische Zusammensetzung mit der von Kobert für die Saponine aufgestellten Formel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ übereinstimmt.

N = 17 $C_{17} H_{26} O_{10}$; C = 52,31; H = 6,67; O = 41,02 %.

1. Saponin von Rochleder und Schwarz.
2. Senegin Merck von Kruskal.
3. Quillajasapotoxin von Kruskal.
4. Sapindussapotoxin von Kruskal.
5. Levantisches Sapotoxin von Kruskal.
6. Kornradensapotoxin von Kruskal.

N = 18 $C_{18} H_{28} O_{10}$; C = 53,46; H = 6,93; O = 39,61 %.

1. Saponin von Rochleder und Payer.
2. Digitonin von Schmiedenberg.
3. Saponin der *Saponaria rubra* nach Schiaparelli.
4. Saporubrin der *Saponaria rubra* noch v. Schulz.
5. Senegin von v. Schulz.
6. Assamin von W. G. Boorsma.

N = 19 $C_{19} H_{30} O_{10}$; C = 54,54; H = 7,18; C = 38,28 %.

1. Saponin von Ed. Stütz.
2. Quillajasäure von Kobert nach Merck.
3. Saponin von Christophsohn.
4. Polygalasäure von Funaro.
5. Herniariasaponin nach v. Schulz.

N = 20 $C_{20} H_{32} O_{10}$; C = 55,56; H = 7,41; C = 37,03 %.

1. Cyclamin von Mutschler.
2. Digitonin von Paschkis und Kiliani.
3. Quillajasäure Merck nach Kruskal.
4. Smilasaponin nach v. Schulz.

N = 22 $C_{22}H_{36}O_{10}$; C = 57,39; H = 7,83; O = 34,78 %.

1. Sarsasaponin von v. Schulz.
2. Ein Bestandteil der Senegawurzel von v. Schulz.

N = 24 $C_{24}H_{40}O_{10}$; C = 59,02; H = 8,20; O = 32,78 %.

1. Yuccasaponin von v. Schulz.

N = 26 $C_{26}H_{44}O_{10}$; C = 60,43; H = 8,37; O = 31,20 %.

1. Parillin von v. Schulz.

N = 29 $C_{29}H_{50}O_{10}$; C = 62,37; H = 8,96; O = 28,67 %.

1. Melanthin von H. G. Greenish.

II. Der allgem. Flückiger'schen Formel $C_nH_{2n-10}O_{18}$ entsprechen alsdann

Saponin $C_{32}H_{54}O_{18}$
Digitonin „Schmiedenberg" $C_{33}H_{56}O_{18}$
Parillin „Flückiger" $C_{40}H_{70}O_{18}$ und $C_{48}H_{86}O_{18}$
Chamaelirin $C_{36}H_{62}O_{18}$ und
Sarsasaponin nach der zweitmöglichen Formel von v. Schulz $C_{40}H_{70}O_{18}$.

Bei der Spaltung der Saponinkörper wird Sapogenin, Zucker und ein flüchtiger, aromatisch-riechender Körper gebildet. Letzterer, welcher nur in kleiner Menge auftritt, scheint aber die Ursache zu sein, dass bei keiner Analyse von Saponinsubstanzen die erwartete Menge der Spaltungskörper gefunden war, wenn man nur Sapogenin und Zucker in Betracht zog. Kruskal nimmt als wahrscheinlich an, dass bei vielen Saponinsubstanzen Dextrose und Galaktose in gleichem Verhältnis bei der Spaltung entstehen, wie das von Kiliani für Digitonin festgestellt ist.

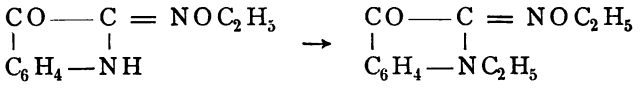
Das Sapogenin stellt in gereinigtem Zustande fast in allen Fällen eine weissliche Masse dar, die beim Trocknen im Trockenofen sich etwas bräunt. Die Sapogenine sind sämtlich in Wasser unlöslich, gut löslich aber in Alkohol, namentlich in verdünntem, ebenso in Aether, Methylalkohol, kohlensauren Alkalien, Alkalilauge und Ammoniak. Auch in Eisessig löst sich das Sapogenin und wurde aus dieser

Lösung schön krystallinisch wiedergewonnen. Durch Umkrystallisieren aus Aether und Alkohol erhielten Barth und Herzig ebenfalls das Oxysapogenin und ein von Trommsdorf dargestelltes Sapogenin in guten Krystallen.

Zur quantitativen Bestimmung des Saponingehalts der Drogen sind zwei Methoden vorgeschlagen, von denen die ältere von Christophson, die zweite von Kruskal herrührt. Beide Methoden geben fast mit einander übereinstimmende Resultate. Nach Christophson wird eine gewogene Menge der gröblich gepulverten Droge wenigstens dreimal mit relativ viel destilliertem Wasser ausgekocht; die vereinigten wässerigen Dekokte werden, da sie sehr langsam filtrieren, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volum gebracht, mit Alkohol in der Hitze versetzt und filtriert. Der Filtrierrückstand wird dann noch mit Alkohol wiederholt ausgekocht, worauf man diese alkoholischen Dekokte heiss filtriert und mit dem ersten Filtrate vereinigt. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols bleibende Rückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und unter tüchtigem Umrühren mit gesättigtem Barytwasser versetzt. Der entstandene Niederschlag von Saponinbaryt wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und so lange mit gesättigtem Barytwasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Hierauf wird zuerst im Trockenschrank, dann im Trockenofen bei 100° C. bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Durch Wägen findet man die Menge der Barytverbindung des Saponins. Diese wird alsdann samt Filter im Porzellantiegel verascht und die dabei gefundene Barytmenge von dem Gewichte des Saponinbaryts abgezogen, um zum Gewichte des vorhanden gewesenen Saponins zu gelangen. Da bei gewöhnlichem Glühen des Filters mit dem Saponinbarytniederschlag ein Gemisch von relativ wenig Barythydrat mit viel Baryumkarbonat entsteht, hat Dragendorff[1]) diese Methode in der Weise modifiziert, dass

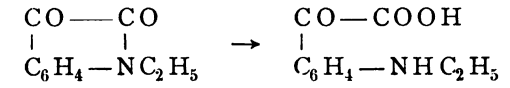
[1]) G. Dragendorff, Die quantitative und qualitative Analyse von Pflanzen und Pflanzenteilen. Göttingen 1882, S. 66.

Durch Aethylirung geht diese Verbindung zunächst in den Monoäthyläther und beim weiteren Aethyliren in den Diäthyläther über. Ersterer muss als Pseudoisatin-äthyl-α-Oxim bezeichnet werden, letzterer als der Aethyläther desselben.



Pseudoisatin-äthyl-α-oxim — Aethyl-pseudoisatin-äthyl-α-oxim.

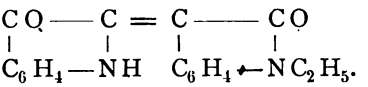
Der Diäthyläther liefert bei der Reduktion und nachfolgender Oxydation Aethylpseudoisatin, welches durch Alkalien in Aethylisatinsäure übergeht.



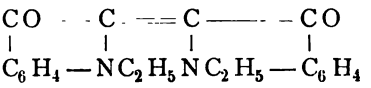
Aethylpseudoisatin — Aethylisatinsäure.

Das Aethylpseudoisatin geht bei Einwirkung von Hydroxylamin in das β-Oxim über.

Aethylpseudoisatin verbindet sich mit Indoxyl zu Indogenid:

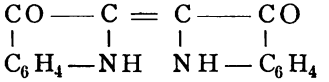


Das diäthylierte Pseudoisatin-α-oxim geht durch vorsichtige Reduktion in Diäthylindigblau über. Die Reaktion verläuft in gleicher Weise, wie die Ueberführung von Pseudoisatoxim inIndigblau. Bei dieser Reduktion werden die Isonitrosogruppen abgespalten und mit ihnen natürlich diejenigen Aethylgruppen, welche an denselben verbunden waren. Da also die am Stickstoff befindlichen Aethylgruppen nicht an der Reaktion beteiligt sind, muss dem Diäthylindigblau die Formel:



Diäthylindigblau

und dem Indigblau selber die Formel



Indigblau

zukommen.

In folgenden Sätzen fasst Baeyer die Gründe zusammen, welche ihn zur Aufstellung dieser Konstitutionsformel bestimmten:

1. Das Indigblau enthält die Imidgruppe.

2. Nach der Bildung des Indigblau aus Diphenyldiacetylen sind die Kohlenstoffatome in folgender Weise angeordnet:

$$C_6H_4 — C — C — C — C — C_6H_4.$$

3. Das Indigblau entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft. Letzteres entsteht durch die Verbindung des α-Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem β-Kohlenstoff des Pseudoisatins.

Cheiranthin,[1])

das giftige Glykosid von *Cheiranthus Cheiri*, wird aus den Blättern oder Samen mit Wasser oder Alkohol extrahiert. Das Extrakt wird zur Entfernung des Oeles mit Petroläther ausgeschüttelt und mit Bleiacetat bezw. Bleiessig ausgefällt. Aus dem Filtrate wird das Blei durch Schwefelsäure entfernt, worauf nach Einengen der Flüssigkeit das Glykosid durch Zusatz von Magnesium-, Natrium- oder

[1]) Schlagdenhaufen und Reeb, Arch. f. Exper. Pathol. u. Pharmak. 41. S. 302; Journal de Pharm. d'Als. Loth. 1896. Nr. 7.

Ammoniumsulfatlösung ausgefällt wird. Man erhält das Cheiranthin in gelben Flocken.

Saxifragaceae.

Die zu dieser Familie gehörigen, in Betracht kommenden Pflanzen *Ribes rubrum, Hydrangea arborescens* und *Dichroa febrifuga* Lour. liefern uns die respektiven Glykoside: Glykobernsteinsäure, Hydrangin und Dichroin.[1])

Glykobernsteinsäure

kommt[2]) in den unreifen Früchten von *Ribes rubrum* und *Ribes Grossularia* vor, ist aber auch in Aepfeln, Pflaumen, Kirschen, Bananen und anderen Früchten nachgewiesen worden und scheint überhaupt im Pflanzenreiche ganz allgemein verbreitet zu sein. Die bekannte Erscheinung des Safts der entsprechenden Pflanzenteile, Jod unter Entfärbung aufzunehmen, wird durch die Anwesenheit dieses Glykosides verursacht. Das Glykosid selbst ist bisher nicht isoliert und auch nicht künstlich dargestellt worden. Das oben angedeute Jodderivat des Glykosids wird schon bei der Fällung durch Bleiessig in Monojodbernsteinsäure und Glukose gespalten.

Hydrangin,

das Glykosid[3]) der *Hydrangea arborescens*, wird durch Ausziehen der gepulverten Wurzel mit Alkohol erhalten. Das Extrakt wird mit 1 prozentiger Schwefelsäure erschöpft und die

[1]) Hartwich, Neuen Arzen. Drog. S. 127.

[2]) Brummer u. Chuard, Ber. d. d. Chem. Ges. 19, (1886), S. 595; Buignet, Ann. d. Chim. et Physik (3) 61, S. 282.

[3]) Bondurant, Am. Journ. of Pharm. 1887, S. 123; Schroeter, Ebenda 19, (1889), Nr. 3.

saure Lösung mit Chloroform zur Entfernung des Farbstoffes ausgeschüttelt. Das Glykosid wird alsdann durch Ausschütteln mit Aether erhalten. Es bildet eine krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 228° und von der Zusammensetzung. $C_{34}H_{25}O_{11}$. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine violettrote Fluorescenz, die auf Zusatz von Wasser verschwindet. Alkalien und Ammoniak lösen das Hydrangin mit opalblauer Fluorescenz. Die Lösung in 80 prozentiger Essigsäure fluoresziert ebenfalls, beim Verdünnen mit Wasser nimmt die Fluorescenz zu. Beim Spalten mit verdünnter Säure liefert das Glykosid einen in Chloroform löslichen, braunroten, harzartigen Körper.

Rosaceae.

Diese Familie ist für uns von besonderem Interesse, weil in der zu ihr gehörigen Art *Saponaria officinalis* das erste zu der Klasse der Saponinsubstanzen gehörige Glykosid aufgefunden wurde. Wir finden hier weiter das Sapotoxin, die Quillajasäure, das Phloridzin, das Amygdalin, das Gilleïn[1]) und Gillenin, das Villosin, das Fragarianin und das Pittosporin,[2]) während die für andere Pflanzenfamilien charakteristischeren Glykoside Salicin in *Spiraea ulmaria* und das Aesculin in *Rumex spinosa* nachgewiesen worden sind. Der Besprechung der Saponinglykoside, Sapotoxin und Quillajasäure sei folgendes Allgemeine über die interessante Klasse der Saponinsubstanzen vorhergesagt:

Saponinsubstanzen.

Im Jahre 1808 erhielt J. C. C. Schrader aus der Wurzel von *Saponaria officinalis* ein Glykosid, dem er den Namen

[1]) Glykoside der *Gillenia stipulacea* Nutt. Curry, Am. J. of Pharm. 1892, S. 513 durch Hartwich, Neuer. Arzen. Drogen.

[2]) Pittosporin ist das bitterschmeckende Glykosid aus *Pittosporum floribundum* durch Hartwich l. c.

Saponin gab. Er kochte die zerkleinerte Wurzel oder den trockenen wässerigen Auszug derselben mit Alkohol aus und filtrierte heiss; aus dem Filtrat schied sich beim Abkühlen desselben das Saponin pulverförmig aus. In gleicher Weise wurden später in verschiedenen anderen Pflanzen Körper aufgefunden, welche in ihren allgemeinen Eigenschaften dem Saponin sehr ähnlich waren und daher auch mit dem allgemeinen Namen Saponin bezeichnet wurden. Das Wort Saponin deutet also einen Kollektivbegriff an und umfasst sämtliche glykosidischen Pflanzenstoffe, welche als gemeinsame Merkmale folgende Eigenschaften zeigen: Die wässerigen Lösungen schäumen stark beim Schütteln, schmecken kratzend, erregen im gepulverten Zustande Niesen, hindern Stoffe, welche in Wasser fein verteilt sind, am Absetzen und lösen rote Blutkörperchen auf. Nach den verschiedenen Pflanzen, aus denen es gewonnen wurde, erhielt das Saponin auch verschiedene Namen, welche nur so lange eine gewisse Bedeutung hatten, als man annahm, dass die Saponinarten der verschiedenen Pflanzen auch thatsächlich in ihrer chemischen Zusammensetzung verschieden seien. Je länger, je mehr stellte sich aber heraus, dass man in dieser Körperklasse mit vielen Schwierigkeiten zu thun hatte, welche teilweise dadurch entstanden, dass die analysierten Körper keine einheitlichen Produkte waren, sondern Mischungen von zwei oder mehr saponinartigen Bestandteilen, wie es Kobert z. B. für das Quillaja-Saponin u. a. nachgewiesen hat. Ein weiterer Umstand, welcher den Wert der in der Litteratur über Saponine vorkommenden Angaben bedeutend herabdrückt, ist die Schwierigkeit, die Körper in wasserfreiem Zustande rein darzustellen. Je nach der Darstellungsmethode ändern sich in vielen Fällen nicht nur die chemische Zusammensetzung der Saponine, sondern auch die sonstigen Eigenschaften; es ist deshalb von wesentlicher Bedeutung, hier die Darstellungsmethoden näher zu berücksichtigen. Ein besonderes Verdienst um die Kenntnis der Saponine hat sich Kobert erworben, der zusammen mit

seinen Schülern Pachorukow, Atlass, Tufanow, Jukna, Kruskal, Mohrberg u. a. kritische Studien über die unter verschiedenen Namen bekannten Saponinsubstanzen lieferte.

Die älteste Methode der Darstellung von Saponin ist die von Schrader angegebene. Man erhält dabei aus der heissen alkoholischen Lösung (s. o.) ein nicht völlig reines Pulver. Zur Reinigung des aus *Quillaja saponaria* erhaltenen Saponins sind nun verschiedene Vorschläge gemacht worden. Rochleder und seine Schüler[1]) fügten zur konzentrierten wässerigen Saponinlösung heiss gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss hinzu, wobei das Saponin in Form einer Barytverbindung ausfällt, welche in Wasser wie in überschüssigem Saponin löslich, in überschüssigem Barytwasser vollkommen unlöslich ist und daher mit letzterem gewaschen werden kann. Durch Kohlensäure wird das Saponin aus dieser Barytverbindung wieder freigemacht. Nach Stütz[2]) stellt man zuerst aus dem unreinen Saponin die Acetylverbindung dar und regeneriert das Saponin darauf aus derselben. Greene mischte den wässerigen Auszug der Wurzel von *Chamaelirium luteum* mit MgO und dunstete die Masse bis zur Trockene ein. Die Magnesiamasse wurde dann zu einem Pulver zerrieben und mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abfiltriert und auf dem Wasserbade verdunstet. Nach Kobert und Pachorukow[3]) wird das wässerige Dekokt der Pflanzenteile zuerst mit neutralem essigsauren Blei im Ueberschuss ausgefällt, wobei alsdann bei den Pflanzen, welche zwei verschiedene Saponine enthalten, dasjenige mit saurem Charakter niedergeschlagen wird. Der Bleizuckerniederschlag wird nach dem Auswaschen zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und darauf mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Der zweite Saponinkörper bleibt im Filtrat gelöst. (*Senega, Quillaja.*) Er wird als-

[1]) Wien. Akad. Berichte, 11, S. 335, (1854); 45, S. 7, (1862).
[2]) Liebig's Annalen der Chemie u. Pharm., Bd. 218, (1883), S. 231.
[3]) Kobert's Arbeiten.

dann mit Bleiessig niedergeschlagen und die Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zur Entfernung der Farbstoffe und zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene Produkt mit einer kochenden Mischung von 1 T. absolutem Alkohol und 4 T. Chloroform oder bei wenig gefärbten Produkten nur mit kochendem Alkohol behandelt, wobei der grösste Teil des Saponinkörpers in Lösung geht, die Salze und Farbstoffe aber ungelöst bleiben. Wie Kobert nachgewiesen hat, wird nach dem Verfahren Schrader's nur eine der beiden in vielen Pflanzen vorkommenden Saponinsubstanzen erhalten. Bei der Quillajarinde blieb die Quillajasäure, bei der Senegawurzel die Polygalasäure gelöst, während sich nur das Sapotoxin resp. das Senegin in der Kälte aus dem Alkohol ausschied. Nach der Kobert'schen Wahrnehmung ist sowohl die Rochleder'sche wie die Stütz'sche Methode zur Reinigung der Saponinkörper pharmakologisch wertlos, denn sowohl durch die mehrmalige Fällung und Eindunstung mit Barythydrat, als auch durch die Regenerirung des Saponins aus der Acetylverbindung werden die giftigen Eigenschaften des Saponins des Handels völlig vernichtet. Auf Vorschlag von Kobert wird nun der Ausdruck Saponin nur für das gänzlich unwirksame Produkt, welches aus der Quillajarinde dargestellt und durch das Acetylverfahren gereinigt ist, beibehalten. Alle andern, wirksamen Saponinkörper werden also mit speziellen Namen bezeichnet.

Flückiger[1]) und Kobert[2]) haben versucht, die verschiedenen Saponinsubstanzen in verschiedene homologe Reihen zu klassifizieren. Flückiger gab die allgemeine Formel $C_n H_{2n-10} O_{18}$, während Kobert die allgemeine Formel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ aufstellte. Allerdings konnten verschiedene bisher bekannte Saponinformeln nicht in diese Reihen angepasst werden, aber Kruskal und Kobert nehmen

---

[1]) Arch. der Pharm. Bd. 210, 1877, S. 532.

[2]) Arbeiten des Pharmak. Institut. zu Dorpot VI, 1891, S. 29.

an, dass dies wahrscheinlich auf den Wassergehalt der analysierten Körper zurückgeführt werden muss. Mit dieser Annahme gelang es Kruskal und Kobert, die bekannten Saponinsubstanzen in folgender Weise in den beiden Reihen unterzubringen:

I. Substanzen, deren prozentische Zusammensetzung mit der von Kobert für die Saponine aufgestellten Formel $C_n H_{2n-8} O_{10}$ übereinstimmt.

N = 17 $C_{17} H_{26} O_{10}$; C = 52,31; H = 6,67; O = 41,02 %.

1. Saponin von Rochleder und Schwarz.
2. Senegin Merck von Kruskal.
3. Quillajasapotoxin von Kruskal.
4. Sapindussapotoxin von Kruskal.
5. Levantisches Sapotoxin von Kruskal.
6. Kornradensapotoxin von Kruskal.

N = 18 $C_{18} H_{28} O_{10}$; C = 53,46; H = 6,93; O = 39,61 %.

1. Saponin von Rochleder und Payer.
2. Digitonin von Schmiedenberg.
3. Saponin der *Saponaria rubra* nach Schiaparelli.
4. Saporubrin der *Saponaria rubra* noch v. Schulz.
5. Senegin von v. Schulz.
6. Assamin von W. G. Boorsma.

N = 19 $C_{19} H_{30} O_{10}$; C = 54,54; H = 7,18; C = 38,28 %.

1. Saponin von Ed. Stütz.
2. Quillajasäure von Kobert nach Merck.
3. Saponin von Christophsohn.
4. Polygalasäure von Funaro.
5. Herniariasaponin nach v. Schulz.

N = 20 $C_{20} H_{32} O_{10}$; C = 55,56; H = 7,41; C = 37,03 %.

1. Cyclamin von Mutschler.
2. Digitonin von Paschkis und Kiliani.
3. Quillajasäure Merck nach Kruskal.
4. Smilasaponin nach v. Schulz.

Aus den Lösungen in Aceton, Pyridin und Essigäther lässt sich das Phloridzin durch Chloroform ausfällen.

Phloretin, $C_{15}H_{14}O_5$, das Spaltungsprodukt des Phloridzins, scheint auch fertig gebildet in der Wurzelrinde des Apfelbaumes vorzukommen.

Es krystallisiert in farblosen Blättchen von süssem Geschmack, welche sehr wenig löslich sind in kaltem und siedendem Wasser, wie in reinem Aether, leichter in wasserhaltigem Aether, sehr leicht in Alkohol und heissem Eisessig. Es ist optisch inaktiv und schmilzt bei 180°.

Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Phloretin unverändert gelöst, von Salpetersäure unter Bildung von Nitrophloretin, $C_{15}H_{13}(NO_2)O_5$. Auch Chlor und Brom wirken substituierend. In Alkalien sowie in Ammoniak löst sich das Phloretin. Die alkalische Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und färbt sich braun. Aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich nach einigen Augenblicken in glänzenden gelben Körnern eine Verbindung aus, die an der Luft den Ammoniak wieder verliert. Gleich wie Phloridzin absorbiert das Phloretin Ammoniakgas indem es sich zunächst verflüssigt und nach der Sättigung zu einer amorphen Masse erstarrt.

Beim Kochen mit Kalilauge spaltet sich das Phloretin in Phloroglucin und Phloretinsäure.

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} + H_2O = \underset{\substack{\text{Phloro-}\\\text{glucin}}}{C_6H_6O_3} + \underset{\substack{\text{Phloretin-}\\\text{säure.}}}{C_9H_{10}O_3}$$

Phloretinsäure = p. Oxyhydratropasäure,

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CH(CH_3)—COOH\ (1.4),\end{cases}$$

krystallisiert in langen, bei 128—130° schmelzenden Prismen.

Mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von essigsaurem Natrium giebt das Phloretin eine Verbindung der Zusammensetzung eines Tetracetylphloretins weniger eines Moleküls Wasser, welche bei 173° schmilzt:

$$\underset{\text{Phloretin}}{C_{15}H_{14}O_5} \rightarrow \underset{\text{Tetracetylphloretin}}{C_{15}H_{10}O_5(C_2H_3O)_4} \; (= C_{23}H_{22}O_9) \rightarrow \underset{\substack{\text{Bei } 173^0 \\ \text{[schmelzendes Kondensationsprodukt.}}}{C_{23}H_{20}O_8}$$

Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure entsteht daraus eine Verbindung $C_{17}H_{14}O_5$.

Mit Essigsäureanhydrid allein, also ohne Zusatz von essigsaurem Natrium entsteht Tetracetylphloretin.

Mit Jodmethyl giebt das Phloretin neben wenig fassbaren Produkten: Trimethylphloretin,

$$C_6H_2O_3(CH_3)_3CO.CH(CH_3)C_6H_4OH$$

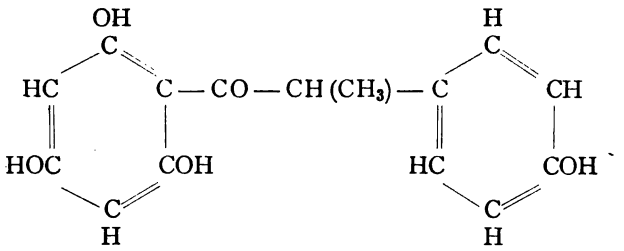
und den Methyläther dieser Verbindung,

$$C_6H_2O_3(CH_3)_3.CO.CH(CH_3).C_6H_4(OCH_3).$$

Mit Diazobenzolsulfat entsteht Phloretindiazobenzol, $C_{15}H_{12}O_5(C_6H_5N_2)_2$. Da bei der Acetylierung nur eine Acetylgruppe aufgenommen wird, muss man annehmen, dass im Phloretindiazobenzol alle ursprünglich im Phloroglucinkern enthaltenen Hydroxylgruppen die Ketonform angenommen haben.

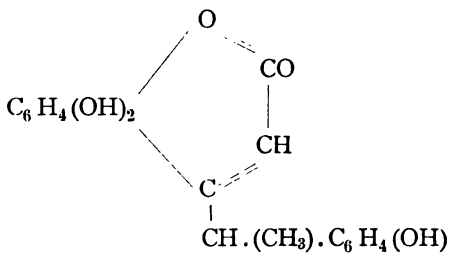
In seinem Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid unter Zusatz von essigsaurem Natrium ist das Phloretin dem Cotoin ganz ähnlich. Da dieses sich hinsichtlich der Bildung von Kondensationsprodukten ganz analog gewissen Oxyketonen verhält, wird auch beim Phloretin eine ketonartige Bindung der zwei Spaltungsreste, Phloroglucin und Phloretinsäure angenommen.

Wir können somit die folgende Formel aufstellen:



Phloretin.

In dem Kondensationsprodukt begegnen wir dann wie bei den Kondensationsprodukten des Cotoins einen Abkömmling des Cumarins:



Bei 173° schmelzendes Kondensationsprodukt.

Glykodrupose,

$C_{24}H_{36}O_{16}$.

In ähnlicher Weise wie Glykolignose wurde aus den steinartigen Konkretionen der Birnen eine Substanz gewonnen, welche beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Glukose und Drupose, $C_{12}H_{20}O_8$, gespalten wird.

Fragiarin

ist das Glykosid der Wurzel von *Fragaria vesca.*[1]) Es ist etwas löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Bei der trockenen Destillation giebt es ein wenig Brenzkatechin und beim Schmelzen mit Kali Protocatechusäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spaltet es Zucker und amorphes, rotes Fragarin ab.

Villosin.

In der Wurzel von *Rubus Villosus*[2]) kommt ein in Alkohol lösliches, in seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Glykosid vom Schmelzpunkt 183—175° vor. Es zeigt einen bitteren Geschmack und wird bei längerem Kochen mit Wasser oder schneller mit verdünnten Säuren in Zucker und Villosinsäure gespalten.

In Wasser ist es schwer, in Aether kaum und in Chloroform gar nicht löslich.

Villosinsäure scheidet sich als ein harzartiger Körper aus, welcher aus Aether krystallinisch erhalten werden kann.

Gerbsäure der *Rubus villosus.*

Die glykosidische Gerbsäure wird durch Maceration mit Wasser erhalten. Der wässerige Auszug wird mit Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die so erhaltene Lösung wird in zwei Teile geteilt und die eine Hälfte mit Bleiacetat völlig niedergeschlagen. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit

---

[1]) Phipson, Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie 1878, S. 971.

[2]) Krause, Am. Journ. of Pharm. 1889.

[3]) H. Harms, Am. J. of Ph. 1894 p. 580.

der anderen Hälfte der Flüssigkeit gemischt und nachher filtriert. Die klare Lösung wird unter niederem Druck bis zum vierten Teile ihres Volums eingedampft, nach dem Ausschütteln mit Aether weiter konzentriert, wieder filtriert und zur Trockene verdampft.

Der braungelbe Rückstand ist kaum löslich in Essigaether, Aether, Alkohol und Aceton. Nach Wiederauflösen in Wasser werden die letzten Spuren Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt, worauf man abermals zur Trockne verdampft.

Die so erhaltene Gerbsäure bildet ein amorphes, gelbes Pulver, welches beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure nach 24 Stunden zersetzt wird unter Bildung eines braunen Niederschlages und eines die Fehling'sche Lösung reduzierenden Körpers. Das braune Spaltungsprodukt ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. In Alkalien löst es sich mit tiefbrauner Farbe. Beim Erhitzen mit Aetzkali entsteht ein Körper, der seinen Eigenschaften nach entweder Gallussäure, Protocatechusäure oder Phloroglucin ist.

Die Gerbsäure giebt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Farbe, mit Kupfersulfat einen dunkelbraunen, mit Ferriacetat einen rotbraunen Niederschlag.

Beim Erhitzen in 5prozentiger Glycerinlösung auf 160 bis 200° entsteht ein krystallinischer Körper, welcher dem Pyrogallol sehr nahe steht.

Amygdalin.[1])

Robiquet und Boudron haben im Jahre 1830 das Amygdalin in den bitteren Mandeln, den Samenkernen von

[1]) Robiquet und Boudron Ann. d. Chem. und Phys .[2] 44, S. 352; Henry und Boudron, Journ. d. Pharm. 22, S. 118; Wöhler und Liebig, Ann. d. Chem. und Pharm. 22, S. 1, 24, S. 45; Wöhler, Ebenda 41, S. 155, 66. S. 239; Hesse, Ebenda 176, S. 89; Ludwig, Ebenda 137, S. 273: Schiff, Ebenda 154, S. 337; Frerichs und Wöhler, Ebenda 65, S. 337; Wicke, Ebenda 79, S. 79, 81, S. 241,

Amygdalus communis entdeckt, während später Liebig und Wöhler die Zusammensetzung des Glykosids ermittelten.

Krystallinisches Amygdalin wurde gefunden in den Samen von: *Prunus domestica, P. spinosa, P. armenica, P. avium, P. cerasus, P. cerasus austera, P. chamaecerasus, P. Laurocerasus, P. Padus, P. Mahaleb, Persica vulgaris, Amygdalus nana, Pyrus malus, Cydonia vulgaris, Sorbus aucuparia, Cotoneaster vulgaris, Crataegus oxyacantha, Mespilus japonica,* nicht in *Amygdalus communis* var. *dulc.* und *Pyrus communus.*

Im allgemeinen scheint das Amygdalin oder ein Gemisch von Amygdalin und Laurocerasin (amorphes Amygdalin) in allen Drupaceen und Pomaceen vorzukommen, nur in den Birnbaumgattungen konnte es nicht nachgewiesen werden. In fast allen Fällen, mit Ausnahme der Samen von *Mespilus japonica*, ist in den völlig reifen Samen nur Amygdalin, in in den unreifen Amygdalin neben variierenden Mengen von Laurocerasin anwesend.

Lehman machte die Beobachtung, dass in den jungen Embryonalzellen der Samen von *Pyrus malus, Prunus Padus, Prunus cerasus, Sorbus aucuparia* und *Mespilus japonica* das Laurocerasin augenscheinlich praevalierte, während fettes Oel aus ihnen nur in geringen Mengen zu gewinnen war. Je weiter die Reife des Samens fortgeschritten war, desto

---

83, S. 175; Simon, Ebenda 16, S. 225, 31, S. 263; Wiedemann und Denk, Ebenda 8, S. 202; Trommsdorf, Ebenda 27, S. 224; Bette, Ebenda 31, S. 211; Hübschmann. Pharm. Centrbl. 1839, S. 493; Geissler Repert. Pharm. (2), 19, S. 289; Winckler, Ebenda 17, S. 156, 16, S. 327, 15, S. 1; Neumann, Ebenda 29, S. 82, 31, S. 241, 25, S. 360; Bouchardat, C. rend. 19, S. 1174; Schiff, Ebenda 69, S. 1237; Wittstein, Chem. Centrbl. 1865, S. 142; Henschen, Jahresbericht f. Pharmac. 1872, S. 378; Jorissen, Ber. d. d. Chem. Ges. 1883, S. 2683, Ebenda 1884, Refer. S. 171; Filetti, Ebenda 12 (1879), S. 296, 1308, 1700; Morrigia und Ossi, Ebenda 9 (1876), S. 198; E. Fischer, Ebenda 27 (1894), S. 2989, 28, S. 1504; Gresshoff, Eerste Verslag v/h onderz. naar de Plantenst. van Nederl. Indië. S. 102, Batavia 1890; Lehman, Pharm. Zeitschr. f. Russland 1885, S. 353; Schmidt, Ann. d. Pharm. u. Chem. 119, S. 92; Wehmer und Tollens, Ebenda 243, S. 321.

grössere Mengen von Amygdalinkrystallen sonderten sich aus dem bitteren Sirup (Gemenge von Amygdalin und Laurocerasin) ab.

In den ganz frühen Entwickelungsstadien der Samenknospe fand er bei *Pyrus malus*, *Prunus domestica* und *Prunus cerasus* keinen Cyanwasserstoff liefernden Bestandteil, wohl aber bei *Sorbus aucuparia* und *Prunus Padus*, wenn anch in äusserst geringen Mengen.

Aus diesen Untersuchungen ergiebt sich weiter, dass Bodenbestandtheile, Witterungs- und Klimaverhaltnisse den quantitativen Gehalt der grüngefärbten Teile der Pflanzen aus der Familie der Drupaceen und Pomaceen an Amygdalin und Laurocerasin beeinflussen.

Das Phloridzin tritt in der Wurzel und in der Stammrinde einiger Pomaceen und auch Drupaceen nur dann in grösseren Mengen auf, wenn in denselben Teilen und den Blättern derselben Pflanzen gar keine oder sehr minimale Quantitäten von Laurocerasin nachzuweisen sind und umgekehrt. Es mag im gewissen Sinne das eine das andere vertreten.

Greshoff hat Amygdalin nachgewiesen in *Gymnema*-Arten und *Pygeum*-Arten.

Darstellung: Die vom fetten Oel durch kaltes Auspressen möglichst befreiten Samenkerne werden zweimal mit Alkohol von 95 % ausgekocht, worauf man die Hauptmenge des Alkohols nach dem Filtrieren abdestilliert. Durch Mischen mit dem halben Volum Aether wird das Amygdalin krystallinisch abgeschieden und zur Reinigung aus kochendem Wasser umkrystallisiert.

Amygdalin krystallisiert aus Wasser in orthorhombischen Prismen mit drei Molekülen Krystallwasser. Die Krystalle geben über Schwefelsäure schon 1 Molekül Wasser ab und werden bei 110—120° krystallwasserfrei. Aus Alkohol (80 %) erhält man glänzende Schuppen, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Der Geschmack ist anfangs schwach bitter, später nach bittern Mandeln.

Amygdalin reagiert neutral und dreht die Polarisationsebene nach links; Bouchardat fand $(\alpha)_D = -35{,}5^0$ für die bei 45^0 neben Kalk getrocknete Verbindung. Es ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, schmilzt nach vorhergehender Färbung bei ungefähr 200^0 und erstarrt zu einer glasigen Masse, welche schon bei $125—130^0$ schmilzt. Die Zusammensetzung ist $C_{20}H_{27}NO_{11}$.

Emulsin spaltet das Amygdalin in Zucker, Benzaldehyd und Blausäure.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = 2C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Benzaldehyd}}{C_7H_6O} + \underset{\text{Blausäure.}}{CNH}$$

Dieselbe Spaltung tritt ein durch heisse verdünnte Säuren und reines Wasser bei 160^0.

Auch bei Elektrolyse der wässerigen Lösung treten zunächst dieselben Spaltungsprodukte auf.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten von Hefenenzymen, da hierdurch aus dem Molekül des Amygdalins nur ein Molekül Zucker abgespalten wird unter Bildung eines neuen Glykosids, welches von E. Fischer den Namen Mandelnitrilglykosid (Amygdonitrilglukosid) erhielt.

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Mandelnitrilglukosid.}}{C_{14}H_{17}NO_6}$$

Beim Erhitzen von Amygdalin mit einer Mischung von Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entstehen Benzaldehyd, Benzoësäure, Ammoniak, Ameisensäure und Kohlensäure.

Wird das Amygdalin mit Alkalien oder Barytwasser gekocht, so wird es unter Bildung von Ammoniak und Amygdalinsäure gespalten:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 2H_2O = \underset{\text{Amygdalinsäure.}}{C_{20}H_{28}O_{13}} + NH_3$$

Konzentrierte Salzsäure spaltet das Amygdalin beim Erwärmen in Mandelsäure, Glukose und Ammoniak:

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C_{20}H_{27}NO_{11}} + 4H_2O = \underset{\text{Mandelsäure.}}{C_8H_8O_3} + 2C_6H_{12}O_6 + NH_3$$

Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure entsteht Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2.CH_2.NH_2$. Diese Base entsteht auch aus rohem Kirschlorbeeröl. Wird aber ein Gemenge von Benzaldehyd und Blausäure in gleicher Weise behandelt, so kann obengenannte Base nicht erhalten werden und es entsteht nur Methylamin. Hiernach ist also als direktes Spaltungsprodukt des Amygdalins das Cyanhydrin anzusehen, welches dann weiter in Benzaldehyd und Blausäure zerlegt wird.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht Heptacetylamygdalin und mit Benzoylchlorid ein Gemenge von Di- und Tribenzoylamygdalin.

Gegen Fehlingsche Lösung und Phenylhydrazin verhält sich das Amygdalin indifferent.

Beim Erhitzen mit Phosphorpentachlorid konnte kein Benzoylchlorid gewonnen werden, während dies wohl der Fall ist, wenn man die Benzoylamygdaline in gleicher Weise behandelt. Fischer schliesst hieraus, dass die bei der Spaltung des Amygdalins als Bittermandelöl auftretende Gruppe nicht als Benzoyl im Amygdalin enthalten sein kann.

Constitution des Amygdalins.

Aus den Spaltungsprodukten sowie aus dem Verhalten bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure ergiebt sich, dass in dem Amygdalin die Gruppe

$$O—CH\begin{cases} C_6H_5 \\ CN \end{cases}$$ vorkommt.

Bei der Spaltung wird zunächst das Cyanhydrin abgeschieden, welches dann weiter in Benzaldehyd und Blausäure zerlegt wird.

Die Amygdalinsäure entsteht aus Amygdalin durch Umsetzung der CN-Gruppe in CO_2H.

$$C_{12}H_{21}O_{10}\text{—O—CH}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\ CN\end{array}\right. \rightarrow C_{12}H_{21}O_{10}\text{—O—CH}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\ COOH\end{array}\right.$$

Amygdalin — Amygdalinsäure

Bei der Spaltung entsteht dann

$$\text{HO—CH}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\ CN\end{array}\right. \qquad \text{HO—CH}\left\langle\begin{array}{l}C_6H_5\\ COOH\end{array}\right.$$

Cyanhydrin = Nitril der Mandelsäure — Mandelsäure = Phenylglykolsäure.

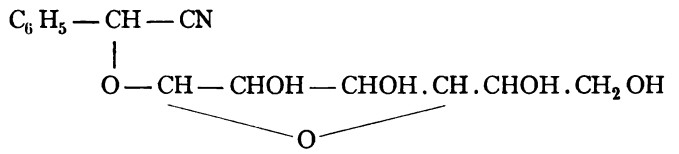
Da das Amygdalin der Fehlingschen Lösung gegenüber indifferent ist, enthält es keine Aldehydgruppe, es ist somit die von Schiff gegebene Formel:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\text{—CH—CN}\\ \qquad\quad |\\ \qquad\quad O\text{—}C_6H_7O(OH_3)\text{—O—}C_6H_7O(OH)_3\end{array}$$

in Bezug auf den Zuckerrest zweifellos unrichtig.

Aus dem Verhalten des Amygdalins bei der Einwirkung von Hefenenzym, welches bekanntlich Maltose in Traubenzucker verwandelt, kann man annehmen, dass das Amygdalin ein Derivat der Maltose oder einer ganz ähnlich konstruierten Diglukose ist.

Das Mandelnitrilglukosid (Amygdonitrilglukosid) würde dann nach Fischer folgender Formel entsprechen:



Mandelnitrilglukosid.

Fischer spricht die Vermutung aus, dass das Mandelnitrilglukosid auch in dem Pflanzenreich gefunden werden wird; er wird versuchen es aus dem sogenannten amorphen Amygdalin zu isolieren.

Es krystallisiert aus heissem Chloroform in sehr feinen, langen Nadeln, welche bei 140° zusammenbacken und bei 147—149° schmelzen.

Die optische Drehung ist $[\alpha]_D^{20^0} = -26{,}10^0$.

Mandelnitrilglukosid ist leicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton, sowie in heissem Essigäther.

Durch Emulsin wird es gespalten in Benzaldehyd, Blausäure und Glukose.

Die Fehlingsche Lösung wird auch in der Wärme nicht reduziert.

Beim Kochen mit Alkali entsteht Ammoniak und wahrscheinlich Amygdalinsäure.

Amorphes Amygdalin, (Laurocerasin).

Dieses Glykosid wurde aus den Blättern von *Prunus Laurocerasus* L. und aus der Rinde von *Prunus Padus* isoliert. Es ist sehr hygroskopisch.

Die durch Aether aus der Lösung in absolutem Alkohol ausgeschiedenen Körnchen zeigen keine krystallinische Struktur.

Gleichwie Amygdalin wird es durch Emulsin gespalten unter Bildung von Benzaldehyd und Blausäure; der Prozess verläuft jedoch viel langsamer.

Auch durch Invertin wird es gespalten. Barytwasser bildet beim Kochen Ammoniak und Amygdalinsänre; im Gegensatze zu Amygdalin werden hierbei jedoch auf je ein Molekül Ammoniak zwei Moleküle Amygdalinsäure gebildet.

Es ist nach Lehman eine ganz bestimmt ausgesprochene Verbindung von einem Aequivalent Amygdalinsäure mit einem Aequivalent Amygdalin.

Leguminosae.

Diese Pflanzenfamilie liefert uns viele verschiedene Glykoside, von denen hier näher beschrieben sind: die Cathartinsäure, das Glykosid aus *Cassia Tora*, das Sophorin, Baptisin, Baptin, Gastrolobin, Cyclopin, Oxycyclopin, Lupinid, Ononin, Wistarin, Bobinin, Coronillin, Vicin, Convicin und das Tesuglykosid. Zu den weniger bekannten Glykosiden gehört das saponinartige Musennin,[1]) aus *Albizzia*-Arten, das Sicopirin[2]) und das Archornin aus *Borodichia major* und *B. virgiloides*, ein giftiges Saponinglykosid aus *Millettia atropurpurea* Benth. Nach Petit soll auch in den Samen von *Entada scandens*[3]) ein giftiges Glykosid enthalten sein. Weiter sei noch erwähnt, dass in *Cassia glauca* Lam. und *Cassia alata* L. die Anwesenheit eines Chrysophansäure liefernden Glykosides[4]) nachgewiesen ist und dass in *Crotalaria retusa*[5]) und *Isatis*-Arten[6]) Indican vorkommt.

---

[1]) Thiel, Journ. de Pharm. u. d. Chem. 1889, S. 67.

[2]) Pecholt, Jahresb. f. Pharm. 1876, S. 217; Vogl., Zeitschr. des Oest. Apoth. Ver. 1868, S. 192.

[3]) Greshoff, Tweede Verslag van het Onderzoek naar de Plantenstoffen vam Nèderl. Indië. Batavia 1898, S. 69.

[4]) Greshoff, Eerste Verslag n/h Onderz. n/d Plantenstoffen v. Nederl. Indië. Batavia 1890, S. 30—31.

[5]) Derselbe, Ebenda S. 32

[6]) Derselbe, Ebenda S. 33.

Cathartinsäure.

In den Sennesblättern kommt als wirksamer Bestandteil ein Glykosid[1]) vor, dessen Eigenschaften nur wenig bekannt sind, und welches von Dragendorff den Namen Cathartinsäure erhielt. Nach anderen Forschern sollen neben dieser Säure noch zwei andere, angeblich glykosidische, nicht krystallinische Substanzen in den Sennesblättern vorkommen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um nur ein Glykosid, das von den verschiedenen Forschern in verschiedener Reinheit dargestellt wurde, oder vielleicht sind die Spaltungsprodukte mit dem Glykosid selber verwechselt worden. Dass in den Sennesblättern ein Glykosid vorkommt, muss ausser Zweifel gestellt werden, denn auch Tschirch hat nachgewiesen, dass bei der Hydrolyse eines Auszuges von Sennesblättern mit verdünnter Schwefelsäure ein Körper entsteht, welcher durch seine Reaktionen als ein Oxymethylanthrachinon erkannt wurde. Die Cathartinsäure steht somit in naher Beziehung zum Chrysophan und Aloëglykosid.

Nach Genz wird die Cathartinsäure in folgender Weise dargestellt:

Zwei kg Sennesblätter werden mit der erforderlichen Menge heissen Wassers übergossen, 24 Stunden der Ruhe überlassen und abgepresst, worauf das Extrakt im Vakuum eingedampft wird. Man mischt nun mit dem gleichen Volum starken Alkohols, schüttelt tüchtig durch und lässt einen Tag lang absetzen. Nach Dekantieren der obenstehenden Flüssigkeit wird der Bodensatz nochmals mit Alkohol behandelt und schliesslich abgepresst. Das Filtrat wird mit Bleiacetat ausgefällt und der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, bis das Wasser farblos abläuft. Die zur Hälfte

[1]) Dragendorff und Kubly, Zeitschr. f. Chem. 1866, S. 411; Stockmann, Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885) Ref. S. 283; Tschirch, Ber. d. d. Pharm. Ges. 1898, S. 189; Genz, Pharm. Zeitschr. f. Russland 1893, S. 744; Ludwig, Arch. Pharm. (2) 119, S. 42; 190, S. 69; Kubly, Jahrb. f. Pharmacognosie 1866, S. 148.

getrocknete Masse wird mit viel Alkohol von 90—95 % angerührt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Alsdann wird zum Filtrate Aether zugesetzt, und der entstandene Niederschlag mit Aether oder starkem Alkohol abgespült. Die Masse wird dann in sehr wenig 30 prozentigem Alkohol gelöst und bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur eingedampft.

Die so erhaltene Säure hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{36}NO_5$.

Die Carthartinsäure von Dragendorff wird beschrieben als eine schwarze, in wässerigen Alkalien lösliche und daraus durch Säure fällbare Masse, die sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Zucker und Cathartogeninsäure spaltet. Letztere Säure bildet ein gelbbraunes, in Wasser und Aether lösliches Pulver.

Glykosid aus Cassia Tora.

William Elborne[1]) hat in den Samen von *Cassia Tora* einen glykosidischen Körper aufgefunden, der sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Emodin (Trioxymethylantrachinon) und Glukose spaltet. Dieser Körper bildet eine rötlichbraune, in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Substanz, welche von ihrem Entdecker mit dem Namen Potential-Emodin bezeichnet wird.

Sophorin.

Mit diesem Namen wird der gelbe Farbstoff bezeichnet, welcher in den sogenannten chinesischen Gelbbeeren, den Blütenknospen der *Sophora japonica* vorkommt[2]) und von Stein unter dem Namen Melin beschrieben ist. Er gehört zu den quercitrinartigen Substanzen (siehe bei Quercitrin)

[1]) Pharm. J. Transact. III. Nr. 952 S. 242.

[2]) Stein, Journ. f. pr. Chem. 85. p. 351, Förster, Ber. d. d. chem. ges. 15 (1882) p. 214, Schunk, Chem. News 18 p. 2064; R. Wachs. Vergl. Unters. des Quercitrins u. s. w. Inaug.-Dissert. Jurjew 1893.

und ist dem Viola-Quercitrin und dem Capern-Quercitrin am ähnlichsten.

Um das Sophorin zu erhalten kann man am billigsten die Blütenknospen mit dem vierfachen Volumen Wasser eine halbe Stunde kochen. Das Dekokt wird noch heiss durch Leinwand koliert und nur gelinde ausgepresst. Gleich nach dem Erkalten scheidet sich das Sophorin der Hauptmenge nach in sehr voluminösen Flocken ab, welche auf Leinwandkolatorien gesammelt und sanft abgedrückt werden. Alsdann wird das Produkt auf Thonplatten getrocknet und durch wiederholtes Umkrystallisieren weiter gereinigt. Ausbeute 7%.

Das Sophorin krystallisiert in blass strohgelben, mikroskopischen Nadeln, löst sich in 210 Teilen siedenden und in 5167 Teilen kalten Wassers, in 50 Teilen absoluten Alkohols schwerer in starkem Alkohol, Aceton und Methylalkohol und ist unlöslich in Aether. Das lufttrockene Sophorin schmilzt bei 166° (korr.), das wasserfreie bei 177° (korr.). Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $C_{27}H_{30}O_{16} + 2H_2O$ angedeutet; es verliert sein Krystallwasser bei 110° C. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Sophorin im Mittel 57,16% Zucker und 49,54% Sophoretin. Der Zucker ist anscheineind ein Gemisch von zwei Zuckerarten, Isodulcit und Glukose. Dem Isodulcit kommt im exsiccatortrocknen Zustande die Formel $C_6H_{14}O_6$ zu, er verliert aber bei 100° noch ein Molekül Wasser und wäre demnach als $C_6H_{12}O_5 + H_2O$ zu deuten.

Die Spaltungsgleichung könnte also wie folgt geschrieben werden:

$$\underset{\text{Sophorin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 2H_2O = \underset{\text{Isodulcit}}{C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Sophoretin}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Das Sophoretin, $C_{15}H_{10}O_7$, welches wahrscheinlich mit dem Quercetin identisch ist, krystallisiert in feinen Nadeln und stimmt in seinem Reaktionen mit dem Quercetin überein. Der erhaltene Zucker ist gährungsfähig, nicht aber

die reinen Krystalle, es ist somit der Zucker als ein Gemisch von Isodulcit mit einer gährungsfähigen Glukose anzusehen. Der krystallisierte Zucker bildet dünne Blättchen, welche zu dickeren Tafeln oder zu fächerförmigen Aggregationen vereinigt sind; diese bilden wieder rosettenförmige Gruppen. Die Krystalle sind rhombisch.

In seinen Reaktionen zeigt das Sophorin nur sehr geringe Abweichungen vom Quercitrin. So bilden sich z. B. beim Kochen einer grüngefärbten Lösung des Sophorins mit Eisenchlorid keine Flocken. Kali- und Natronlauge färben die Lösungen des Sophorins rotgelb. Ammoniak färbt gelb. Bleiessig fällt die Lösungen des Sophorins rötlichgelb. Neutrales essigsaures Blei fällt vollständiger beim Erwärmen. Die wässerige Lösung reagiert neutral.

Baptisin,

$C_{26}H_{32}O_{14} + 9\,H_2O$.

In der Wurzel von *Baptisia tinctoria* R.-Br. kommen neben dem Alkaloïd Cytisin (Baptitoxin) zwei Glykoside vor, Baptisin[1]) und Baptin.

Zur Darstellung des Baptisins wird die gebrochene und zerstossene Wurzel mehrmals mit Alkohol von 60 Proz. heiss extrahiert, der Alkohol abdestilliert und der zurückgebliebene, dunkelbraun gefärbte, mit Soda alkalisch gemachte Sirup behufs Entfernung des Alkaloïds mit Chloroform ausgeschüttelt. Es scheidet sich nach kurzem Stehen das Baptisin als graugefärbte krystallinische Masse ab, welche durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol leicht rein erhalten wird.

Baptisin bildet weisse, dünne, geschmacklose Krystallnadeln, welche meistens drüsenförmig gruppiert sind. Das Krystallwasser entweicht beim Trocknen bei 100°, geht jedoch auch schon beim längeren Liegen an der Luft ver-

[1]) von Schroeder, Chemiker-Zeitung Oktober 1885. K. Gorter, Arch. d. Pharm. 235, 1897, S. 303.

loren. Das Baptisin sintert bei 150° etwas zusammen und schmilzt bei 240° C.

Baptisin löst sich schwer in Wasser und verdünntem Alkohol, leichter jedoch beim Erwärmen. In Chloroform, Aether, Aceton, Benzol und Ligroïn ist es ebenfalls sehr wenig löslich, leicht dagegen in Eisessig. Die alkoholische Lösung reagiert neutral.

In Alkalilauge löst sich das Baptisin ziemlich leicht nicht aber in Ammoniak.

Schwefelsäure giebt eine gelbe Farbe, welche ins gelbrote übergeht, wobei gleichzeitig an den Kanten eine grünliche Farbe zum Vorschein kommt. Beim Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure färbt sich Baptisin gelb, später olivenfarbig.

Zusatz verschiedener oxydierender Substanzen zur konzentrierten Schwefelsäure giebt verschiedene Färbungen. So giebt Zusatz von Salpetersäure eine vorübergehend grüne, dann hellgelbe und rotbraune, übermangansaures Kalium eine schöne violette, chromsaures Kalium eine anfangs braune, dann grüne, Ceroxyd eine rotviolette, Molybdaensäure eine bleigraue (mit gelben Streifen), Vanadinsäure eine prachtvoll violette, nachher blaue, chlorsaures Kalium erst violette dann gelbe, Ferridcyankalium eine schön violette, Thymol und Naphthol, taurocholsaures Natrium und Furfurol eine rosenrote Farbe.

Schwefelsäure mit Jodsäure zeigt ein sehr schönes Farbenspiel: Im Anfang ist das Gemisch schön violett, nach etwa 5 Minuten bleigrau. Nachher wird es an den Kanten blau, in der Mitte grün, später gelb mit violetten Rändern.

Baptisin giebt die folgende, von E. Fischer und Jennings als charakteristisch für Kohlenhydrate beschriebene Reaktion: Wird eine Mischung von wenig Baptisin mit etwas Resorcin und etwa 2 ccm Wasser mit Salzsäuregas bei etwa 5° C. gesättigt und dann die Flüssigkeit während einer Stunde sich selbst überlassen, so zeigt die

Lösung nach dem Verdünnen mit dem dreifachen Volum Wasser und Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion mit einigen Tropfen Fehling'scher Lösung bei gelinder Wärme eine prachtvoll fuchsinrote Farbe mit Absorptionsband zwischen D und E im Spektrum.

Die spezifische Drehung $[\alpha]^{20}_D$ wurde $= -61^0 40'$ gefunden. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{26} H_{32} O_{14} + 9 H_2 O$.

Bei der Bromierung des Baptisins wird dasselbe gespalten unter Bildung von Di- und Tribrombaptigenin. Mit Salpetersäure giebt Baptisin wie Baptigenin Styphninsäure, $C_6 H (O H)_2 (N O_2)_3$, mit Natronlauge, in der Hitze Baptigenetin.

Beim Erhitzen der wässerigen Baptisinlösung mit verdünnter Schwefelsäure wird das Glykosid gespalten in Rhamnose und Baptigenin:

$$\underset{\text{Baptisin}}{C_{26} H_{32} O_{14}} + 4 H_2 O = \underset{\text{Baptigenin}}{C_{14} H_{12} O_6} + 2 \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6 H_{14} O_6}$$

Baptigenin, $C_{14} H_{12} O_6$, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, undeutlichen weissen Nadeln, welche sich bei 250° stark braun färben ohne zu schmelzen. Es ist in Wasser fast unlöslich und ebenfalls schwer löslich in heissem, verdünnten Alkohol und in Eisessig. Gegenüber Schwefelsäure, Erdmann's Reagens, und Schwefelsäure mit Jodsäure verhält sich das Baptigenin wie Baptisin; während aber letzteres mit der Naphtholschwefelsäure und der Thymolsäure eine Rosafärbung erzeugt, giebt Baptigenin mit diesen Reagentien eine schwach grüne resp., orangerote Farbe.

In Natronlauge ist Baptigenin löslich, nicht aber in Ammoniak.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht Triacetylbaptigenin, $C_{14} H_9 O_6 (O C_2 H_3)_3$, mit Benzoesäureanhyrid Monobenzoylbaptigenin, $C_{14} H_{11} O_6 (O C_7 H_5)$ und Tribenzoylbaptigenin, $C_{14} O_9 O_6 (O C_7 H_5)_3$. Baptigenin enthält somit drei Hydroxylgruppen; mit Jodwasserstoffsäure wird kein Jodmethyl ab-

geschieden. Beim Nitrieren mit Salpetersäure wird Styphninsäure (Oxypikrinsäure $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$ gebildet.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entstehen mehrere nicht näher definierte, krystallisierbare Verbindungen vom Schmelzpunkte 212—214°, 217—219°, und 225° und ein flüchtiger Körper, der in seinem Verhalten gegenüber den Reagentien grosse Uebereinstimmung mit Piperonal zeigt.

Unter Einwirkung von Natronlauge giebt Baptigenin eine Verbindung Namens Baptigenetin von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_4$.

Baptigenetin krystallisiert in farblosen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 148°C., welche sehr schwer in kaltem, etwas besser in warmem Wasser löslich sind; es löst sich leicht in 95prozentigem Alkohol, Chloroform, Aceton, Aether, Essigaether und Eisessig, schwerer in Ligroin und Benzol, gar nicht in Schwefelkohlenstoff. Es zeigt schwach sauren Charakter und seine Lösung wird durch Eisenchlorid schön rot gefärbt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Diacetylanhydrobaptigenetin, $C_{12}H_6O_3(OC_2H_3)_2$.

Baptin[1]) ist ein zweites Glykosid aus *Baptisia tinctoria*, welches aus verdünntem Alkohol krystallisiert und bei 188—189°C. schmilzt. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht scheidet sich eine harzartige Substanz aus und das Filtrat enthält einen die Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper.

Gastrolobin[2])

ist ein angeblich in den Blättern und jungen Zweigen von *Gastrolobium bilobum* enthaltenes Glykosid von schwärzlicher Farbe, welches sich in heissem Wasser, Alkohol und Ammoniak löst und beim Kochen mit wässerigen verdünnten Säuren leicht zersetzt wird.

[1]) Gorter, Arch. d. Pharm. 235 (1897) S. 304.

[2]) Müller und Rummel, Chem. Zeit. 1880, S. 189.

Cyclopin[1],

$C_{25}H_{28}O_{13}$.

In *Cyclopia*-Arten, welche Kapthee liefern, wurde von G. Greenisch ein Glykosid das „Cyclopin" gefunden.

Darstellung: Das heisse wässerige Extrakt wird während mehrerer Stunden mit frisch gefälltem und gut ausgewaschenem Bleihydroxyd digeriert. Der Niederschlag wird in verdünntem Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wird mit dem gleichen Volum Aether gemischt und filtriert. Das Filtrat wird wieder mit der gleichen Menge Aether wie das erste Mal gemischt und wieder filtriert, worauf man schliesslich aus dem Filtrat mit der doppelten Menge Aether das Cyclopin niederschlägt.

Cyclopin ist unlöslich in Benzol, Aether, Petrolaether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In reiner, konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotbrauner Farbe. Fröhde's Reagens giebt eine vorübergehende, violettrote Farbe.

Seine Formel ist $C_{25}H_{28}O_{13} + H_2O$.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure wird das Cyclopin gespalten in gährungsfähiger Zucker und Cyclopiarot, $C_{19}H_{22}O_{10}$.

$$\underset{\text{Cyclopin}}{C_{25}H_{28}O_{13}} + 3H_2O = \underset{\text{Cyclopiarot}}{C_{19}H_{22}O_{10}} + C_6H_{12}O_6$$

Die wässerige Lösung wird von Alkalien dunkelbraunrot gefärbt.

Cyclopin wird von Phosphorsäure, Essigsäure und Weinsäure nicht gespalten.

Cyclopiarot entsteht in rotbraunen Flocken, die schwer löslich im Wasser sind und mit kaustischen Alkalien tief weinrote Lösungen geben. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung braun. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Calciumchlorid und Alaunlösungen dunkelviolette, flockige Niederschläge:

[1] Ph. J. and. 3. Trans. 11 S. 549.

Oxycylopin,

$C_{25} H_{28} O_{15} + H_2 O$.

Ein zweiter in *Cyclopia* vorkommender Körper unterscheidet sich von ersterem besonders durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol. Er bildet ein blassrotes, in Wasser ziemlich lösliches Pulver. Durch verdünnte Säuren wird er gespalten nach der Gleichung:

$$C_{25} H_{28} O_{15} + 3 H_2 O = C_{19} H_{22} O_{12} + C_6 H_{12} O_6.$$

Das Produkt $C_{25} H_{30} O_{16}$ unterscheidet sich vom Cyclopin durch einen Mehrgehalt von 2 O, auch sind die Spaltungsprodukte der beiden Körper nur durch 2 O von einander verschieden. Greenish giebt daher dem zweiten Glykosid den Namen *Oxycyclopin* und dem daraus erhaltenen Spaltungsprodukt den Namen *Oxycyclopiarot.*

Lupinid,

$C_{29} H_{32} O_{16} + 7 H_2 O$.

In der gelben Lupinenpflanze kommt neben den Alkaloïden ein Glykosid[1]) vor, welches von Schulze und Barbieri mit dem Namen Lupinin bezeichnet wurde. Da nun aber dieser Name besonders nach den Untersuchungen von E. Schmidt und seinen Schülern ganz spezifisch als Bezeichnung eines Alkaloïdes aus der gelben Lupine eingebürgert ist, erlaube ich mir für den Namen des Glykosids das Wort Lupinid vorzuschlagen. Im allgemeinen bin ich der Ansicht, dass die Endung id für Glykosidnamen der gebräuchlichen Endung in vorzuziehen ist, da letztere für die Alkaloïde im allgemeinen angewendet wird. Bei den künstlichen Glykosiden ist die d-Endung fast allgemein angenommen.

[1]) Schulze und Barbieri, Ber. d. d. chem. Ges. 11 (1878), S. 2200. Schunk und Marchlewski, Ann. d. Chem. und Pharm. 278, S. 352.

Zur Darstellung des Lupinids extrahiert man die getrocknete Pflanze in der Wärme mit 50-prozentigem Alkohol und fällt den Auszug mit basischem Bleiacetat aus. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, mit viel Wasser erwärmt und filtriert. Aus der ablaufenden Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten das Lupinid als gelblichweisse, fein krystallinische Masse ab.

Lupinid ist sowohl in heissem Wasser wie in Alkohol schwer löslich. Von Alkalien und von Ammoniak wird es mit tiefgelber Farbe gelöst, durch Säuren wieder in sehr kleinen, gelben Nadeln gefällt.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren, langsamer durch Kochen mit Wasser wird das Lupinid gespalten in Lupigenin und Glukose:

$$\underset{\text{Lupinid}}{C_{29}H_{32}O_{16}} + 2\,H_2O = \underset{\text{Lupigenin}}{C_{17}H_{12}O_6} + 2\,\underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Lupigenin ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht mit gelber Farbe in Ammoniak. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, diese Lösung wird auf Zusatz von Salpetersäure sehr intensiv gelbrot und auf Zusatz von festem Kaliumbichromat rotbraun.

Lässt man die ammoniakalische Lösung des Lupigenins neben Schwefelsäure verdunsten, so scheidet sich eine Ammoniumverbindung, $C_{17}H_{11}O_6NH_4 + H_2O$, als lebhaft citronengelbes, aus feinen Nadeln bestehendes Krystallpulver aus. Diese Verbindung ist leicht löslich in überschüssigem Ammoniak, schwer löslich in Wasser. Sie ist leicht zersetzbar; schon kaltes Wasser entzieht ihr einen Teil des Ammoniaks. Beim Erwärmen mit Wasser oder mit verdünnten Säuren wird sie rasch zerlegt; das Lupigenin scheidet sich dabei in blassgelben, unkrystallinischen Flocken ab.

Beim Erhitzen schmilzt das Lupigenin und sublimiert teilweise unzersetzt in blassgelben Krystallflittern.

Ononin,

$C_{30}H_{34}O_{13}$.

Das Ononin[1]) kommt in der Wurzel von *Ononis spinosa* L. vor und wird derselben durch Auskochen mit Wasser entzogen. Dieser Auszug wird mit Bleizucker ausgefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Schwefelblei, mit welchem sich das Ononin niederschlägt, nach raschem Trocknen mit starkem Alkohol ausgekocht. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung scheidet sich das Ononin in gelben, warzigen Massen ab, welche man mit kaltem Alkohol wäscht und aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die zweite Darstellungsmethode ist die von Trommsdorff angewendete. Die trockene Wurzel wird mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol von der erhaltenen Tinktur abdestilliert und der Rückstand wiederholt mit warmem Wasser behandelt. Der nicht im Wasser gelöste Teil wird in Alkohol gelöst, mit Bleiglätte gekocht, filtriert und das Filtrat bis auf $^1/_3$ abdestilliert. Beim Erkalten scheidet sich das Ononin krystallinisch aus. Die durch Behandeln des alkoholischen Extrakts mit Wasser erhaltenen Flüssigkeiten werden zur Gewinnung des darin enthaltenen Ononins mit Bleizucker gefällt, worauf man den Niederschlag weiter wie oben behandelt.

Das Ononin krystallisiert in kleinen, farblosen vierseitigen Prismen, Nadeln oder Blättchen, welche unter teilweiser Zersetzung bei 235° schmelzen. In kaltem Wasser ist es unlöslich, sehr schwer löslich in heissem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, fast garnicht in Aether.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rotgelber, bald in Kirschrot übergehender Farbe, die auf Zusatz von etwas Braunstein sofort in Carminrot übergeht. Konzentrierte Salpetersäure oxydiert das Ononin zu Oxalsäure; Bleiessig erzeugt einen Niederschlag.

---

[1]) Reinsch, Repert. Pharm. (2) 26, S. 12, 28—818; Hlasiwetz, J. f. pract. Chem. 65, S. 419; W. Bülow. Inaug.-Dissert. Dorpat., 1891.

Heisse, verdünnte Mineralsäuren spalten das Ononin in Zucker und Formonetin:

$$\underset{\text{Ononin}}{C_{30}H_{34}O_{13}} = \underset{\text{Formonetin.}}{C_{24}O_{22}O_7} + C_6H_{12}O_6$$

Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zerfällt das Ononin in Onospin und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Ononin}}{C_{30}H_{34}O_{13}} + H_2O = \underset{\text{Onospin.}}{C_{29}H_{34}O_{12}} + CH_2O_2$$

Formonetin bildet kleine, in Wasser und Aether fast unlösliche Krystalle. In Alkalien löst es sich leicht ohne Zersetzung auf, beim Kochen dieser Lösung tritt eine Spaltung ein unter Bildung von Ononetin und Ameisensäure:

$$\underset{\text{Formonetin}}{C_{24}H_{22}O_7} + H_2O = \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6} + CH_2O_2.$$

Onospin scheidet sich beim Umkrystallisieren aus heissem Wasser in kleinen Tafeln, aus Alkohol in strahlig vereinigten Prismen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 162°; über 200° erhitzt giebt es unter Zersetzung ein geringes Sublimat.

Es ist ein sekundäres Glykosid und spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren in Ononetin und Glukose:

$$\underset{\text{Onospin}}{C_{29}H_{34}O_{12}} = \underset{\text{Ononetin.}}{C_{23}H_{22}O_6} + C_6H_{12}O_6.$$

Ononetin, $C_{23}H_{22}O_6$, welches also beim Kochen mit Kalilauge sowohl aus Ononin als aus Onospin entsteht, krystallisiert in langen, spröden Prismen, welche meist zu strahligen Gruppen vereinigt sind. Es schmilzt bei 120°. In Alkohol löst es sich leicht, sehr schwer aber in Wasser und Aether.

Wistarin

ist ein von Otto[1]) aus der Rinde der *Wistaria chinensis* dargestelltes, krystallisierbares Glykosid.

Wistarin ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser, leichter in warmem Wasser, in Chloroform dagegen noch weniger als in Aether.

Die in heissem Wasser bewirkte Lösung trübt sich beim Erkalten, schäumt beim Umschütteln und hat einen bitteren, adstringierenden Geschmack.

In Aetzalkalien und kohlensauren Alkalien löst sich Wistarin mit gelber Farbe. Die schwefelsaure Lösung ist anfangs gelb, doch geht sie bald in Kirschrot über. Eisenchlorid erzeugt mit Wistarin eine violette, in Braungrün übergehende Färbung, Bleiacetat in der alkoholischen Lösung des Glykosids eine Trübung, basisches Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Mit Kupfersulfat giebt das Wistarin einen grünen, mit Tannin keinen Niederschlag. Es schmilzt bei 204° C. und ist stickstofffrei. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in einen harzähnlichen, krystallinischen Körper, Glukose und ein ätherisches Oel.

Das ätherische Oel erinnert durch seinen Geruch an Menyanthol und giebt mit Aetzkali eine nach Cumarin duftende Verbindung.

Robinin

ist ein dem Quercitrin nahestehendes Glykosid aus den Blüten der Akazie, *Robinia pseudacacia*, von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{25}\,H_{30}\,O_{16} + 5^1/_2\,H_2O$. Es wird erhalten, wenn man die frischen Blüten mit Wasser auskocht und das zum Sirup eingedunstete Extrakt mit kochendem Alkohol erschöpft. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung scheidet sich das Robinin krystallinisch ab.

[1]) Pharm. J. and Transact 1886. Arch. f. Ph. 1887, S. 455.

[2]) Zwenger und Dronke, Ann. der Chem. und Pharm. Suppl. I, S. 257.

Das weiter gereinigte Robinin bildet sehr feine, strohgelbe, schwach seidenglänzende Nadeln, welche bei 100° ihr Krystallwasser verlieren. Sie lösen sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und heissem Alkohol, nicht aber in Aether.

Die gelbgefärbten Lösungen des Glykosids entfärben sich auf Säurezusatz. Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 195° und zersetzt sich bei höherer Temperatur, indem dabei ein Sublimat von Quercetin entsteht. Bei der Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure bilden sich Oxalsäure und Pikrinsäure.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Robinin gespalten unter Abscheidung von Quercetin und Bildung einer Zuckerart, welche wahrscheinlich Rhamnose ist. Emulsin ist ohne Einwirkung auf die Lösungen des Robinins.

Coronillin,

$(C_7 H_{12} O_5)x.$

Coronillin kommt in den Samen von *Coronilla scorpioïdes* vor und stellt ein gelbes Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol, Aceton, Amylalkohol leicht, in Chloroform und Aether dagegen schwer löslich ist.

In seinen Reaktionen steht das Coronillin den verschiedenen Digitalinsorten des Handels nahe, unterscheidet sich jedoch vom Digitalin und anderen Glykosiden dadurch, dass es mit Salpetersäure und einer Spur Kupferchlorid eine kirschrote bis rotbraune Farbe giebt.

Mit verdünnten Säuren spaltet es sich nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_7 H_{12} O_5) + 3\,H_2 O = C_8 H_{18} O_7 + C_6 H_{12} O_6.$$

---

[1]) Schlagdenhauffen und Reeb, Zeitschr. d. allg. österr. Apoth.-Ver. Bd. L (1896) Nr. 18 . 20; Ber. über die pharmac. Litter. a. Länder 1899 III, 8. 169.

Vicin,

$(C_8 H_{15} N_3 O_6)x$.

In dem Samen von *Vicia Faba* und *Vicia sativa* sind zwei Glykoside aufgefunden worden, Vicin[1]) und Convicin. Das Vicin ist auch im Runkelrübensafte nachgewiesen worden.

Zur Darstellung wird am besten das Wickenpulver mit schwefelsäurehaltigem Wasser zu dünnem Brei gemischt. Man lässt unter wiederholtem Durchrühren zwölf Stunden stehen und zieht die oben aufstehende klare Flüssigkeit mittelst Heber ab. Der rückständige Brei wird gepresst und die Gesamtlösung mit Kalkhydrat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Die vom Gyps abfiltrierte Flüssigkeit wird konzentriert und das Extrakt mit 85 prozentigem Alkohol ausgekocht. Der Alkohol hinterlässt alsdann beim Verdunsten das Vicin in fast reinem Zustande. Beim Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von Tierkohle erhält man das Vicin in voluminösen, fächerartigen Büscheln, deren zwei oder mehrere an den spitzen Enden zusammenhängen und welche aus völlig weissen, feinen Nadeln von der Zusammensetzung $(C_8 H_{15} N_3 O_6)x$ bestehen. Vicin ist sowohl in kaltem Wasser wie in Alkohol schwer löslich; in absolutem Alkohol löst es sich auch bei Siedehitze nicht oder nur in sehr geringer Menge. Beim Erhitzen schmilzt es bei 180° unter teilweiser Zersetzung. Beim Trocknen bei 120°—130° verliert es sein Krystallwasser.

Vicin löst sich sowohl in verdünnten Alkalien wie in verdünnten Mineralsäuren ohne Veränderung auf; die neutralisierten Lösungen geben unzersetztes Vicin in der an-

---

[1]) H. Ritthausen, Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876) S. 301; 29 (1896) S. 2108, Journ. f. prakt. Chem. 24 (1881), S. 202; Ebenda (2) 59, S. 480, durch chem. Centrbl. 1899 II, S. 125; Lippmann, Ber. d. d. chem. Ges. 29 (1896) S. 2653.

gewandten Menge zurück. In konzentrierten Säuren löst sich das Vicin in der Kälte ebenfalls unzersetzt, beim Erwärmen tritt Gelbfärbung ein. Die nach kurzem Kochen erhaltenen Lösungen geben erkaltet mit sehr wenig Eisenchlorid versetzt und dann mit Ammoniak übersättigt tiefblau gefärbte Flüssigkeiten, mit Barytwasser übersättigt violettblaue, beim Kochen sich entfärbende Niederschläge. Wird Vicin mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. übergossen und auf dem Wasserbade vorsichtig eingedampft, so hinterbleibt ein an den Rändern tief violett gefärbter Rückstand.

Mit Schwefelsäure und Salzsäure giebt das Vicin sehr unbeständige Verbindungen.

Beim Kochen mit Kalilauge von 1,1 spez. Gew. tritt Zersetzung ein unter Bildung von nur wenig Ammoniak. Wird die Lösung nach dem Erkalten mit Salzsäure schwach übersättigt, dann mit einigen Tropfen verdünnten Eisenchlorids versetzt bis zur starken Gelbfärbung, so wird sie nach kurzer Zeit ganz farblos und wasserhell, bei darauf erfolgendem Zusatz von Ammoniak tiefblau. Wird anstatt Kalilauge von 1,1 spez. Gew. Kalilauge von 1,27 spez. Gew. angewendet, so tritt die erwähnte Blaufärbung nicht ein.

In der Kalischmelze entsteht Blausäure. Mit Quecksilberoxyd giebt das Vicin eine in Wasser unlösliche Verbindung.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Vicin gespalten unter Bildung von Zucker (Glukose und Galaktose?), Divicin, Ammoniak und anderen, nicht näher definierten sirupartigen Körpern. Es tritt dabei Gasentwicklung und ein Geruch nach faulendem Obst auf und die Lösung färbt sich stark gelb.

Divicin, $C_4H_7N_4O_2$. Bei der Spaltung des Vicins entsteht das Divicin als eine schwefelsaure Verbindung in grösseren, prismatischen, gut ausgebildeten, meist rosettenartig verbundenen und gewöhnlich gelb gefärbten Krystallen.

Mit Kalilauge lässt sich aus der schwefelsauren Verbindung ein gut krystallisierbarer Körper abscheiden, es wird dabei anscheinend Wasser und ein Kohlenwasserstoff mit abgespalten.

Als Divicin wird nun diejenige Verbindung beschrieben, welche durch Zersetzung der Schwefelsäureverbindung mit Kalilauge erhalten wird. Das Divicin krystallisiert in flachen Prismen, welche sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser lösen. Die wässerige Lösung reduziert sofort salpetersaures Silber, Sublimatlösung, Phosphormolybdän- und Phosphorwolframsäure; mit einer geringen Menge Eisenchlorid versetzt erzeugt sie auf Zusatz von Ammoniak die schon oben erwähnte, prächtig und tiefblau gefärbte Lösung. Pikrinsäure giebt einen gelben, flockigen Niederschlag, Kaliumwismutjodid in der Hitze schnell eine rotbraune Fällung, Kaliumquecksilberjodid langsam einen grauen Niederschlag. Platinchlorid wird entfärbt ohne Niederschlag. Die Färbung mit Barytwasser, welche in der mit Schwefelsäure entstandenen Spaltungsflüssigkeit auftritt, wird bei der Divicinlösung nicht wahrgenommen. Die wässerige Lösung des Divicins zersetzt sich beim Verdampfen und hinterlässt einen braungelben, amorphen Rückstand, der die charakteristischen Reaktionen des Divicins nicht mehr aufweist. Die schwefelsaure Verbindung zersetzt sich beim längeren Aufbewahren und verwandelt sich in eine braunrote Masse, welche sich in Kalilauge löst aber nach der Fällung die Reaktionen des Divicins nicht zeigt.

Mit Salpetersäure giebt das Divicin eine gewöhnlich in wetzsteinartigen Formen krystallisierende, in Wasser sehr sehwer lösliche Verbindung und wahrscheinlich Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$. Schmelzendes Kalihydrat giebt mit Divicin grosse Menge Cyankalium. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,1 spez. Gew. bildet das Divicin Ammoniak.

Convicin,

$C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$,

ist das zweite Glykosid,[1]) welches sowohl in dem Samen von *Vicia Faba* (minor) als in dem Samen von *Vicia sativa* vorkommt. Für das Convicin aus dem Samen von *Vicia Faba* (minor) wurde die Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$ und für das Convicin aus Wicken die Formel $C_{10}H_{14}N_3O_7 + H_2O$ aufgestellt, neuere Untersuchungen haben ergeben, dass beide Körper identisch sind und der Formel $C_{10}H_{15}N_3O_8 + H_2O$ entsprechen.

Das Convicin wird erhalten aus den Mutterlaugen, aus welchen das Vicin auskrystallisiert ist. Gemenge von Convicin und Vicin lassen sich scheiden durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure, in welcher das Vicin sich leicht und schnell löst, das Convicin aber nur sehr wenig löslich ist.

Das Convicin krystallisiert in sehr dünnen, rhombischen, glänzenden, farblosen Blättchen. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol ist es nur sehr wenig löslich, etwas mehr beim Kochen. Von Kalilauge von 1,1 spez. Gewicht wird es leicht gelöst und selbst in der Kochhitze nicht zersetzt. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder in Form krystallinischer Blättchen gefällt.

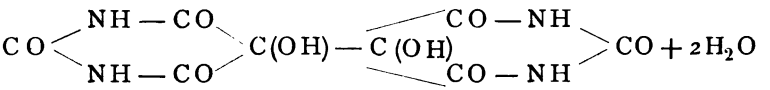
In verdünnter Salz- und Schwefelsäure ist es nur in der Hitze löslich. Die kaltgesättigte, wässerige Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxyd vollständig ausgefällt.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder auch beim Behandeln mit unverdünnter Salzsäure im kochenden Wasserbade während zwei bis drei Tagen wird Convicin in Zucker und Alloxantin gespalten.

Das hierbei erhaltene Alloxantin ist völlig identisch mit demjenigen, welches durch Einwirkung von sehr verdünnter Salpetersäure auf Harnsäure entsteht.

[1]) H. Ritthausen, Journ. f. prakt. Chem. 24. (1881) S. 218; Ber. d. d. Chem. Ges. 29 (1896), S. 894 und 2106. Journ. pr. Chem. [2] 59, S. 487, durch chem. Centrbl. 1899 II, S. 125.

Seine Formel ist $C_8H_6N_4O_8 + 2H_2O$ und seine Konstitution wäre demnach wie folgt zu formulieren:



Alloxantin.

Die Mutterlaugen des Alloxantins geben nach Abscheidung der Säure, des Ammoniaks und sonstiger stickstoffhaltiger Zersetzungsprodukte Lösungen, die sich gegen die bekannten Zuckerreagentien wie Zuckerlösungen verhalten und stark rechts drehen.

Tesu-Glykosid.

Die Blüten von *Butea frondosa* enthalten einen glykosidischen Körper,[1]) welcher beim Kochen mit Säuren gespalten wird und dabei den unter dem Namen Tesu bekannten indischen Farbstoff liefert.

Ein Spaltungsprodukt wird erhalten, wenn man den wässerigen Auszug der Blüten mit Schwefelsäure kocht, dann mit Aether ausschüttelt und die in Aether übergehende Substanz aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Die so gereinigte Verbindung krystallisiert in fast farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 217° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{14}O_5$.

Tropaeolaceae.

Glykotropaeolin,

$C_{14}H_{18}KNS_2O_9$.

Obwohl dieses Glykosid[2]) bis jetzt noch nicht isoliert werden konnte, ist die Existenz desselben in den ver-

[1]) Hummel und Cavallo; Proc. chemic. Soc. 1896, S. 11; Ref. Ber. d. d. chem. Ges. 1896, S. 658.

[2]) J. Gadamer, Arch. d. Pharm. 237 (1899), S. 111.

schiedenen Teilen von *Tropaeolum majus* nachgewiesen. Es bildet die Muttersubstanz des aus dieser Pflanze zu erhaltenen Benzylsenföls und Benzylcyanids.

Die Kenntnis des Glykosids ist mit Hülfe der reinen Lösung desselben erworben worden, welche in ähnlicher Weise erhalten wurde wie die Lösungen, aus welchen Sinigrin und Sinalbin durch Krystallisation isoliert wurden. Das Glykotropaeolin scheint aber schwer zu krystallisieren, es wurde deshalb nur mit der Lösung operiert.

Wird die wässerige Lösung mit Silbernitrat versetzt, so entsteht ein weisser Niederschlag (Analogie mit Sinigrin) von der Zusammensetzung $C_3H_5\,CH_2NCS\text{-}Ag_2SO_4$, welcher, in Ammoniak gelöst, nach kurzer Zeit sich in glänzenden, farblosen Krystallen als eine Ammoniakverbindung, $C_6H_5\,CH_2NCS.\,Ag_2SO_4.2NH_3$, abscheidet. Durch Salzsäure wird unter Abscheidung von Chlorsilber und Schwefel Benzylnitril gebildet. Das hier angedeutete Verhalten zeigt eine vollkommene Analogie mit dem Verhalten des Senfölsilbersulfats; die Konstitution dieser Ammoniakverbindung muss also in demselben Sinne aufgefasst werden, sie muss also als die Ammoniakverbindung des Silbersalzes

$$\begin{array}{l} O-SO_2.OAg \\ | \\ C-S\text{-}Ag \\ \| \\ N.CH_2.C_6H_5. \end{array}$$

betrachtet werden.

Wie nun das Senfölsilbersulfat aus dem Sinigrin durch Ersatz eines Atoms Kalium und des Traubenzuckerrestes $C_6H_{11}O_5$ durch je ein Silberatom entsteht, so leitet sich auch die Tropaeolumverbindung von einem Glykosid ab. Dass hier auch Kalium anwesend ist, geht aus der Wahrnehmung hervor, dass auf Zusatz von überschüssiger Weinsäure und von Alkohol Abscheidung von Kaliumbitartrat erfolgt, während keine Salze anorganischer Säuren nachgewiesen werden

konnten. Das Glykosid wird also durch folgende Formel zu deuten sein:

$$\begin{array}{l} O - SO_2OK \\ | \\ C - S - C_6H_{11}O_5 + x\,aq \\ || \\ N - CH_2 \,.\, C_6H_5. \end{array}$$

Durch das ebenfalls in den verschiedenen Teilen von *Tropaeolum majus* vorkommende Ferment wird das Glykotropaeolin gespalten unter Bildung von Benzylsenföl.

Die dem Glykosid zu Grunde liegende einbasische Säure, welche als Aetherschwefelsäure aufgefasst werden muss, wird mit dem Namen Glykotropaeolinsäure angedeutet, während alsdann die zweibasische Säure, die nach Abspaltung des Traubenzuckers entsteht und von der sich das Silbersalz ableitet, Tropaeolinsäure genannt wird.

Linaceae.

Linamarin.

Dieser Körper ist ein blausäurelieferndes Glykosid aus *Linum usitatissimum,* welches darin nach Jorissen und Hairs[1]) bis zu 1,5 Proz. enthalten ist. Van de Ven hat in dem Samen weder das Linamarin finden können noch die Bildung von Blausäure wahrgenommen.

Zur Darstellung werden am besten die Keimpflanzen von *Linum usitatissimum* an der Luft getrocknet und mit 94 prozentigem Alkohol ausgekocht. Der filtrierte Auszug wird durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand in heissem Wasser gelöst. Mittelst eines Scheidetrichters wird die wässerige Flüssigkeit vom Ueberstehenden getrennt und nach dem Filtrieren mit überschüssigem Bleiacetat versetzt. Aus dem Filtrat wird das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt und die klare Flüssig-

[1]) A. Jorissen und E. Hairs, Bull. de l'Acad. roy. de Belgique 3. Serie XXI, Nr. 5 (1891), S. 529; Van de Ven, Inaug.-Dissert. 1898; Dordrecht.

keit bis zur Extraktdicke eingedampft. Das so erhaltene Extrakt wird mit Alkohol ausgekocht, aus dem Filtrat werden, nachdem die grösste Menge des Alkohols abdestilliert ist, durch Zusatz des doppelten Volumens Aether die Verunreingungen niedergeschlagen. Dieser Niederschlag enthält auch eine kleine Menge Linamarin. Wird die klare Flüssigkeit alsdann bei niedriger Temperatur sich selbst überlassen, so setzt sich allmählich ein Teil des Linamarins ziemlich rein in krystallinischem Zustand an den Wänden des Gefässes ab. Eine bessere Ausbeute wird jedoch erhalten, wenn man die ätherisch-alkoholische Flüssigkeit vom Aether-Alkohol befreit, den Rückstand in Wasser aufnimmt und die filtrierte und konzentrierte Lösung in Exsiccator hinstellt. Das so erhaltene Linamarin kann durch Lösen in absolutem Alkohol und Praecipitation mit Aether weiter gereinigt werden.

Das Linamarin bildet farblose, geruchlose Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 134° ohne Zersetzung schmelzen. Es löst sich sehr leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, gar nicht in Aether und reagiert neutral. Konzentrierte Schwefelsäure giebt keine Färbung. (Unterschied von Amygdalin).

Mit gepulverten Leinsamen zusammengebracht entwickelt die wässerige Lösung Blausäure, nicht aber mit Emulsin.

Beim Kochen mit verdünnter Mineralsäure wird Linamarin gespalten unter Bildung von Zucker und Blausäure, aber nicht von Benzaldehyd.

Beim Kochen mit Barytwasser bildet sich Ammoniak.

Die prozentische Zusammensetzung des Linamarins ist: 47,88 Proz. Kohlenstoff, 6,68 Proz. Wasserstoff, 5,55 Proz. Stickstoff und 39,89 Proz. Sauerstoff.

Rutaceae.

Die Familie der Rutaceae ist in erster Linie charakterisiert durch die Glykoside Hesperidin und Naringin, weiter

kennen wir hier Barosmin, Skimmin, Murrayin, Angusturin, Rutin und Aurantiamarin.

Rutin

ist das Glykosid[1]) der Gartenraute, *Ruta graveolens*, welches in seinen Eigenschaften dem Quercitrin sehr nahe steht aber mit demselben nicht identisch ist. Auch soll es in den Blütenknospen von *Capparis spinosa* und in den Blättern von *Polygonum fagopyrum* vorkommen; es steht in naher Beziehung zum Sophorin.

Zur Darstellung wird die getrocknete Gartenraute mit Essig ausgekocht; aus der durch Eindampfen konzentrierten Lösung krystallisiert das unreine Rutin aus. Dieses wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Bleizucker entfärbt und verdampft. Das Rutin wird alsdann mit Aether gewaschen und wiederholt aus Wasser umkrystallisiert.

Es bildet hellgelbe, schwach seidenglänzende Nadeln, löst sich schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in siedendem Wasser und siedendem Alkohol.

In Aether löst es sich leichter als Quercitrin. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht spaltet es sehr schwer in Rhamnose und Quercetin nach der Gleichung:

$$C_{27}H_{32}O_{16} + 3H_2O = 2C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Für das Rutin wird auch die Formel $C_{42}H_{50}O_{25}$ vorgeschlagen.

Wenn die verdünnte alkoholische Lösung des Rutins mit Silbernitrat mit den dreifachen Volumen Aether geschüttelt wird, wird letzterer nur schwach gelb gefärbt, während Quercitrin unter den gleichen Umständen eine stark gefärbte ätherische Lösung giebt. Mit Zinnchlorür giebt das Rutin einen gelben Niederschlag.

---

[1]) Weiss, Pharm. Centrbl. 1842, S. 903, Rochleder und Hlasiwetz, Ann. d. Chem. und Pharm. 82, S. 197; Zwenger und Dronke, ebenda 123, S. 145; Hlasiwetz, ebenda 96, S. 123, Förster, Ber. d. d. chem. Ges., 15 (1882) S. 214; Borntraeger, Ann. der Chem. und Pharm. 53, S. 385; Schunk, Chem. news 57, (1888) S. 60, 70, S. 303; Journ. chem. Soc. 53, S. 264.

Bei Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendiertes Rutin wird letzteres vollständig gelöst. Beim allmählichen Verdunsten über Schwefelsäure bleibt ein brauner, amorpher Rückstand von adstringierendem Geschmack und tanninähnlichen Eigenschaften. Die wässerige Lösung wird mit Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt; mit Leim entsteht ein flockiger Niederschlag. Bei der Einwirkung von Chlor auf Quercitrin entstehen nur unlösliche, gelbe Produkte.

Barosmin.

Dieses Glykosid,[1]) welches auch unter dem Namen Diosmin beschrieben wurde, ist vielleicht identisch mit Hesperidin.

Es wird aus den Blättern von *Barosma crenulata, B. serratifolia* und *B. betulina* durch Extraktion mit schwefelsäurehaltigem Alkohol in der Wärme erhalten.

Barosmin krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, welche bei 243° schmelzen und in Wasser wie in kaltem Alkohol fast unlöslich sind.

Durch verdünnte Säuren wird Barosmin in Zucker und eine in glänzenden, chokoladenfarbigen Schuppen krystallisierende Substanz gespalten. Letztere wird durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol in Form eines gelblichen Pulvers vom Schmelzpunkt 127° erhalten.

Angusturin.

Angusturin nennen Beckurts und Nehring[2]) ein in *Cusparia trifoliata* vorkommendes Glykosid, welches bisher noch nicht isoliert werden konnte.

Sie erhielten das Spaltungsprodukt als krystallisiertes Bleisalz von der Zusammensetzung

$$Pb(C_8H_{11}O_6)_2 + 4H_2O$$

[1]) Spica, Gazz. chim. Ital. 1888, S. 18; Landerer, Repert. Pharm. 34, S. 63; Bialobrzeski, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1896, S. 353.

[2]) Arch. f. Ph. 229 . 591.

und leiten daraus die Formel $C_8H_{12}O_6$ für das Spaltungsprodukt selber ab. Letzteres wurde als eine braune harzige Masse erhalten und kommt anscheinend auch fertig gebildet in der Rinde vor.

Skimmin,

$C_{15}H_{16}O_8$.

Skimmin, das Glykosid aus *Skimmia japonica*[1]) Thunb., steht in seinen Eigenschaften dem Aesculin und dem Scopolin sehr nahe. Es wird durch Ausziehen der Pflanze mit Alkohol erhalten. Skimmin krystallisiert in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser und Alkohol leichter löslichen, in Aether wie in Chloroform fast unlöslichen Nadeln vom Schmelzpunkt 210°. In Alkalien löst sich Skimmin ziemlich leicht mit blauer Fluorescenz.

Heisse verdünnte Mineralsäuren spalten es in einen rechtsdrehenden Zucker und Skimmetin:

$$C_{15}H_{16}O_8 + H_2 = C_6H_{12}O_6 + C_9H_6O_3.$$

Skimmetin, $C_9H_6O_3$, bildet farblose, in Alkohol, Aether und Chloroform lösliche, in kochendem Wasser sehr wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 223°. Durch Alkalien und konzentrierte Schwefelsäure wird es mit blauer Fluorescenz gelöst. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen zeigen ebenfalls blaue Fluorescenz..

Eisenchlorid giebt in der konzentrierten, heisswässerigen Lösung eine blaue Färbung, Goldchlorid giebt eine anfangs rote Farbe, welche durch Violett in Blau übergeht.

Eykman vermutet die Identität des Skimmetins mit dem Umbelliferon.

Murrayin,

$C_{18}H_{22}O_{10}$.

Dieses Glykosid[2]) wird aus den Blüten von *Murraya exotica* L. durch Auskochen mit Wasser erhalten. Der

[1]) Eykman, Receul d. Trav. chim. des Pays-bas. 1884, S. 204.

[2]) de Vry und Blas., Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 310.

Verdampfungsrückstand wird durch das Wasser von den leicht löslichen Substanzen befreit und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der Lösung fällt man durch Bleizucker das nebenbei vorkommende Spaltungsprodukt Murrayetin. Das Filtrat enthält das Murrayin, welches daraus nach dem Entbleien durch Verdunsten und Umkrystallisieren aus Alkohol erhalten wird.

Es bildet ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, weisses Pulver von schwach bitterem Geschmack, bei 170° schmelzend, wenig löslich in kaltem, viel leichter in heissem Wasser wie in Alkohol, fast unlöslich in Aether.

In wässerigen Lösungen von Alkalien, kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden löst es sich leicht.

Durch Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure wird es in Glukose und Murrayetin gespalten:

$$\underset{\text{Murrayin}}{C_{18}N_{22}O_{10}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Murrayetin.}}{C_{12}H_{12}O_5}.$$

Murrayetin, $C_{12}H_{12}O_5$, welches auch fertig gebildet in der Pflanze vorkommt, ist eine aus kleinen Nadeln bestehende, lockere weisse Masse ohne Geruch und Geschmack, bei etwa 110° schmelzend und teilweise unzersetzt sublimierbar. Es ist wenig löslich in kaltem, reichlich in siedendem Wasser und Weingeist, schwieriger in Aether, leicht in Alkalien.

Alle Lösungen fluoreszieren blau; Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blaugrün. Essigsaures Blei fällt sie gelb.

Naringin.

Dieses Glykosid,[1]) welches auch unter den Namen Aurantiin und Isohesperidin beschrieben ist, kommt in allen Teilen, namentlich aber in den entwickelten Blüten von *Citrus decumana* L. vor.

[1]) de Vry, Jahresber. f. Pharm. 1866, S. 134; Hoffmann, Ber. der d. chem. Ges. 9 (1876) S. 690, Arch. f. Pharm. (3) 14, S. 139; Will, Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885) S. 1316; 20 (1887) S. 297 . 1186; Dehn, Zeitschr. des Ver. f. Rübenz.-Ind. 15, S. 562.

Es wird aus dem wässerigen Destillationsrückstande bei der Gewinnung des ätherischen Oels erhalten. Das dabei auskrystallisierte Glykosid wird in Wasser gelöst, worauf man die färbenden Stoffe durch etwas Bleizucker fällt und das beim Eindampfen erhaltene Produkt aus Wasser, Alkohol oder Essigsäure umkrystallisiert.

Es krystallisiert in rhombischen Prismen und bildet eine fast weisse, lockere Masse von rein bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leicht aber in siedendem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol und Eisessig. In Aether, Chloroform und Benzol ist es unlöslich. Es dreht die Polarisationsebene nach links: $[\alpha]j = -64{,}57^0$ und schmilzt bei 171^0. Die Lösungen des Naringins werden durch Eisenchlorid selbst bei grosser Verdünnung braunrot gefärbt. In Alkalien sowie in Ammoniak löst das Naringin sich mit intensiv gelbroter Farbe; aus diesen Lösungen wird das Glykosid durch verdünnte Säuren, wie auch durch Kohlensäure wieder krystallinisch abgeschieden.

Mit Natriumamalgam in wässeriger Lösung entsteht eine Verbindung, welche daraus durch Salzsäure gefällt werden kann. Der Niederschlag löst sich in Alkohol mit prachtvoll roter Farbe. Die Lösung zeigt bläuliche Fluorescenz.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Naringin in Zucker und Naringenin gespalten. Der Zucker ist entweder Rhamnose oder ein Gemisch von Rhamnose und Glukose; die Angaben der verschiedenen Forscher sind hierüber verschieden. Auch finden wir für die Zusammensetzung des Naringins verschiedene Formeln angegeben, von denen $C_{23}H_{28}O_{12}$ die wahrscheinlichste ist.

Naringenin, $C_{15}H_{12}O_5$, krystallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln, welche bei 248^0 schmelzen, sich in Alkohol, Aether und Benzol, aber nicht in Wasser lösen. Mit Natriumamalgam zeigt Naringenin die gleiche Reaktion wie Naringin.

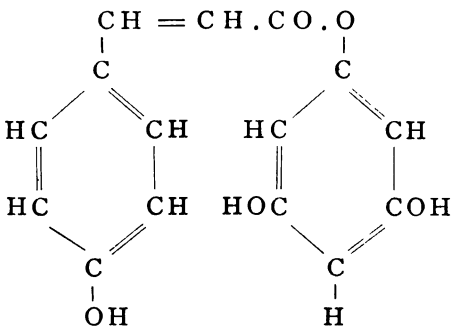
Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge wird das Naringenin unter Wasseraufnahme in Phloroglucin und Paracumarsäure gespalten:

$$C_{15}H_{12}O_5 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_9H_8O_3$$

Naringenin Phloroglucin Paracumarsäure.

Die hierbei entstehende Paracumarsäure wurde früher als Naringeninsäure beschrieben; ihre Indentität wurde von Will erkannt.

Da nun bei der Spaltung des Naringenins neben Paracumarsäure Phloroglucin entsteht und das Naringenin nicht mehr die ausgesprochenen sauren Eigenschaften der Paracumarsäure zeigt, so kann es keine freie Carboxylgruppe mehr enthalten. Es ist daher als der Phloroglucinester der Paracumarsäure zu betrachten und seine Zusammensetzung würde alsdann in folgender Formel Ausdruck finden:



Naringenin.

Die Weise wie der Zucker im Molekül des Naringins gebunden ist, ist zur Zeit noch nicht aufgeklärt.

Aurantiamarin

ist ein Glykosid,[1]) welches aus den Orangeschalen erhalten werden kann, wenn der alkoholische Auszug in Wasser aufgenommen und nach Entfernung der Verunreinigungen

[1] Tanret, Compt rend. 102, S. 1518.

durch Bleizucker und des überschüssigen Bleies mit Schwefelsäure, mit schwefelsaurem Natrium versetzt wird. Der Niederschlag enthält neben andern fremden Körpern das Aurantiamarin, welches daraus mit Alkohol extrahiert werden kann. Das Aurantiamarin löst sich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform. Bei der Elementaranalyse wurde gefunden: 53,04—53,48% Kohlenstoff und 6,36—6,16% Wasserstoff.

Hesperidin.[1])

Dieses Glykosid ist in dieser Familie weit verbreitet. Es wurde zuerst aufgefunden in dem Fruchtfleisch der reifen und unreifen Früchte von *Citrus aurantium* R., *C. Limonum* R., *C. Limetta* R., *C. vulgaris* var. *curassaviensis.*, *C. chinensis*, *C. longifolia* und *C. mandarin*; später ist es aufgefunden worden in den Achsen und Blattorganen von C. *Aurantium* und in verschiedenen *Diosma*-Arten. Neben Hesperidin kommt in den bitteren Orangeschalen das Glykosid Naringin vor, welches anfangs als ein eigenes Glykosid, Isohesperidin, beschrieben wurde.

In *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris* kommt kein Hesperidin vor.

Zur Darstellung werden die gröblich-gepulverten, getrockneten, unreifen Orangenfrüchte mit kaltem Wasser erschöpft, worauf man die Auszüge mit einer Mischung aus gleichen Volumen Wasser und Alkohol, der 1% Natronlauge zugesetzt ist, versetzt. Die Lösung wird mit Salzsäure gefällt, und der vorher mit starkem Alkohol ausgekochte Niederschlag in stark verdünnter Kalilauge gelöst. Nach Zusatz von Alkohol wird das Hesperidin durch Kohlensäure gefällt. Es bildet weisse, geschmacklose feine mikro-

[1]) Tanret, C. rend. 102 (1886), S. 518; Lebreton, Journ. de Pharm. 14, S. 377; Brandes, Arch. d. Pharm. 27, S. 120; Hilger, Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 26; Hoffmann, ebenda 9 (1876), S. 685, 690; Tiemann und Will, ebenda 14 (1881), S. 946; Paterno und Brioso, ebenda 9 (1876), S. 250; Will, ebenda 20 (1887), S. 1186; Pfeffer, Bot. Zeit. 1874, S. 481; Perkin, Journ. chem. Societ. 73 (1898), S. 1031; Zennetti, Arch. d. Pharm. 233, S. 104.

skopische Nadeln, welche kaum in Wasser, sehr wenig in Alkohol und gar nicht in Aether, Benzol, Chloroform und Aceton löslich sind.

In heisser Essigsäure sind sie ziemlich leicht löslich. Bei 251° schmelzen sie unter Zersetzung. Durch Ammoniak, verdünnte Alkalien und alkalische Erden wird Hesperidin leicht gelöst und aus diesen Lösungen durch Zusatz von Alkohol als Alkaliverbindung gefällt. Letztere wird schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt.

Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine gelbe Lösung, welche beim Erhitzen anfangs in Rot übergeht und zuletzt missfarbig wird. Wird Hesperidin mit etwas verdünnter Kalilauge zur Trockne verdampft, so giebt der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme charakteristische rote bis violettrote Farbennüancen. Erhitzt man Hesperidin mit Natriumamalgam und Wasser und filtriert, so giebt das Filtrat mit Salzsäure einen Niederschlag, der in Alkohol mit prachtvoll fuchsinroter Farbe löslich ist.

Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Hesperidin in Rhamnose, Glukose und Hesperetin gespalten:

$$\underset{\text{Hesperidin}}{C_{50}H_{60}O_{27}} + 3\,H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + 2\,\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + 2\,\underset{\text{Hesperetin.}}{C_{16}H_{14}O_6}$$

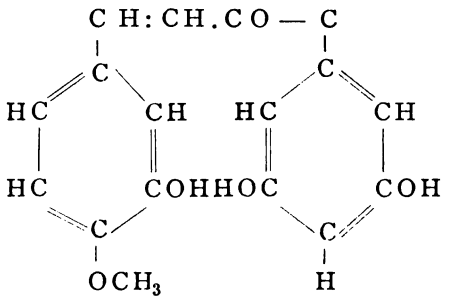
Hesperetin bildet glänzende, weisse Blättchen, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und wenig in Chloroform und Benzol lösen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Mit konzentrierter Schwefelsäure sowie mit Natriumamalgam giebt es dieselben Reaktionen wie Hesperidin.

Beim längeren Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Hesperetin vollständig in Phloroglucin und Hesperetinsäure gespalten:

$$\underset{\text{Hesperetin}}{O\begin{matrix}\diagup C_6H_5O_2 \\ \diagdown C_{10}H_9O_3\end{matrix}} + H_2O = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_6O_3} + \underset{\text{Hesperetinsäure.}}{C_{10}H_{10}O_4}$$

Die Hesperetinsäure ist identisch mit Isoferulasäure und ihre Formel ist demnach $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH{:}CHCO_2H$.

Dem Hesperetin, welches ausserdem einen Phloroglucinrest enthält, wird also folgende Formel zukommen:



Hesperetin.

Nach den Untersuchungen von Perkin giebt das Hesperetin mit Diazobenzol ein Diazobenzolhesperetin, $C_{16}H_{12}O_6(C_6H_5N_2)_2$, welches mit Essigsäureanhydrid eine gut krystallisierende Monoacetylverbindung, $C_2H_3OC_{16}H_{11}O_6(C_6H_5N_2)_2$, giebt. Ersteres sickert bei 240° zusammen und schmilzt bei 246° unter Zersetzung, während letztere glatt bei 240—242° schmilzt.

Mit Essigsäureanhydrid giebt Hesperetin Triacetylhesperetin, $C_{16}H_{11}O_6(C_2H_3O)_3$.

Wird Hesperetin in alkoholischer Lösung mit Kaliumacetat behandelt, so entsteht eine Verbindung, welche auf zwei Moleküle Hesperetin ein Molekül Kaliumacetat enthält. Mit kochendem Wasser zersetzt sich dieses Salz, es scheidet sich dabei anscheinend zuerst Kaliumacetat ab, worauf sich ein lösliches Kaliumsalz bildet. Natriumacetat reagiert in gleicher Weise. Beim Erwärmen von Hesperetin mit überschüssigem Kaliumbicarbonat entsteht ein farbloses, krystallinisches Kaliumsalz von der Zusammensetzung $C_{32}H_{27}O_{12}K$. Nach dieser Beobachtung soll anscheinend die Formel des Hesperetins verdoppelt und also nicht $C_{16}H_{14}O_6$, sondern $C_{32}H_{28}O_{12}$ geschrieben werden müssen.

Wie dieses mit oben angedeuteter Zusammensetzung des Hesperetins in Einklang zu bringen ist, ist bisher noch nicht aufgeklärt.

Simarubaceae.

Diese Familie liefert uns nur zwei glykosidführende Pflanzen, *Samadera indica* und *Simaba valdivia.*

Valdivin.

Dieses Glykosid erhält man aus den fein gemahlenen Früchten von *Simaba valdivia* Planch. durch Auskochen mit 70 prozentigem Alkohol. Der Auszug wird von Alkohol befreit und warm mit viel Chloroform geschüttelt. Das Chloroform wird von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und abdestilliert, und der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen. Das unreine Glykosid scheidet sich beim Erkalten aus und kann durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle gereinigt werden.

Valdivin bildet hexagonale Prismen, welche in wasserfreiem Zustande bei 230° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in heissem Wasser und verdünntem Alkohol, sehr leicht in Chloroform, gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln und besitzt sehr bitteren Geschmack; sie wird nicht durch Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalische Bleizuckerlösung und durch Tannin gefällt.

Durch Alkalien wird das Valdivin schon in der Kälte unter Gelbfärbung zersetzt; es verschwindet dabei der bittere Geschmack und es entsteht anscheinend eine Zuckerart.

Das Valdivin entspricht der Formel $C_{36}H_{48}O_{20} + 5H_2O$ und ist wahrscheinlich identisch mit dem Cedrin,[2]) dem Glykosid der *Simaba Cedron* Aubl.

---

[1]) Tanret, C. rend. 91, S. 886.

[2]) Lewy, C. rend. 32, S. 510.

Samaderin.[1])

Unter diesem Namen kennen wir ein Glykosid, das in dem Samen von *Samadera indica* vorkommt;

Zur Darstellung werden die getrockneten und gepulverten Samen mit 95 prozentigem Alkohol dreimal ausgekocht; der klare Auszug wird auf ein kleines Volumen eingeengt und mit Wasser zur Abscheidung harziger Substanzen gemischt. Das Filtrat wird bei niedriger Temperatur zur Extraktdicke eingedampft und mit Alkohol angerührt, bis ein flockiger Niederschlag entsteht. Die hiervon abgegossene klare Flüssigkeit wird während zweier Tage mit gebranntem Kalk stehen gelassen, wieder abgegossen und der gelöste Kalk durch Kohlensäure abgeschieden. Das Filtrat wird bei mässiger Wärme konzentriert, wobei sich das Glykosid als weisse, krystallinische Masse abscheidet.

Mit absolutem Alkohol gewaschen und umkrystallisiert bildet das Samaderin weisse glänzende, flache federartige Krystalle, welche mit starker Schwefelsäure eine schön rotviolette Farbe geben.

In absolutem Alkohol ist das Glykosid nicht löslich, sehr leicht aber in Wasser, denn schon beim Stehen an der Luft verflüssigt es sich unter Wasseraufnahme.

Polygalaceae.

Polygalasäure.

Joseph Atlass[2]) hat aus der Wurzel von *Polygala Senega* zwei wirksame Glykoside dargestelt, welche in ihrem ganzem Verhalten, der Quillajasäure und dem Quillaja-

[1]) Rost van Tonningen, Tydschrift voor Wetenschappelyke Pharmacie 1858. Van der Marck und Kruyder, Nederl. Tydschrift von Pharm. Chem. en Toxicol. 1890, S. 48.

[2]) Arbeiten des Pharmakolog.-Institut zu Dorpat. Herausg. Kobert I (1888), S. 57.

sapotoxin sehr ähnlich sind und als wirkliche Saponinkörper betrachtet werden müssen. Er nennt diese beiden Körper Polygalasäure und Senegin.

Die Polygalasäure wird in gleicher Weise gewonnen, wie Kobert und Pachorukow die Quillajasäure erhalten haben. Die wässerigen Dekokte der Senegawurzel werden mit Bleizucker im Ueberschuss versetzt. Der entstandene Niederschlag wird auf dem Filter so lange mit bleiacetathaltigem Wasser gewaschen, bis das Filtrat mit ammoniakalischer Bleiessiglösung keine Trübung mehr giebt. Der Niederschlag, welcher neben färbenden Bestandteilen sämtliche Polygalasäure als Bleiverbindung enthält, wird von dem grössten Teile des vorhandenen Bleies mittelst verdünnter Schwefelsäure befreit und mit etwas erwärmtem Wasser angerührt. Nach dem Abfiltrieren vom schwefelsauren Blei wird der Rest des Bleies aus dem Filtrate durch Schwefelwasserstoff entfernt. Zum völligen Absetzen des suspendierten Schwefelbleies ist Zusatz von Alkohol und Erwärmen notwendig.

Das Filtrat vom Schwefelblei hat eine schön rote Farbe. Es wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol ausgekocht. Zu der heiss filtrierten Lösung, aus welcher sich beim Erkalten schon ein Teil des Glykosids abscheidet, wird so lange Aether hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag entsteht. Durch wiederholtes Schütteln mit Aether, resp. Auflösen in kochendem Alkohol und neues Fällen mit Aether erhält man die Polygalasäure schliesslich nach dem Trocknen unter der Luftpumpe als ein weissliches oder rötlich-weisses Pulver.

Unter dem Mikroskop erweist sich die Polygalasäure als eine aus Kugeln und Kugelkonglomeraten bestehende Masse. Der Geschmack ist unangenehm widrig und scharf, er ruft ein Kitzelgefühl im Rachen und Husten hervor; der Staub erregt Niesen. Der feuchten Luft ausgesetzt nimmt die Polygalasäure an Volumen zu, indem sie viel Wasser absorbiert. Es ist sehr schwer die Polygalasäure aschen-

frei zu erhalten. In Wasser ist sie leicht und klar löslich, leicht löslich ist sie auch in verdünntem Alkohol, schwer öslich in kaltem, 96prozentigem Alkohol, beim Erwärmen löst sie sich ganz klar auf, die Lösung trübt sich aber beim Erkalten. In absolutem und kaltem Alkohol ist sie unlöslich, löslich aber in kochendem absoluten Alkohol. In Chloroform ist die Polygalasäure schwer löslich, leicht in einem Gemisch von 1 Teil Alkohol und 4 Teilen Chloroform. In Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, fetten und ätherischen Oelen ist sie vollständig unlöslich.

Wässerige Polygalasäurelösungen reagieren deutlich sauer, schäumen stark beim Schütteln und zersetzen sich leicht beim Stehen.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht Zucker und bildet sich eine Sapogeninsubstanz als flockiger Niederschlag.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Polygalasäure mit rotgelber Farbe, die allmählich in Rot, Dunkelrot und beim Erwärmen in Dunkelviolett übergeht. Auf Zusatz von Kaliumbichromat entsteht an der Berührungstelle ein intensiv grüner Ring.

Konzentrierte Salpetersäure löst mit rubinroter Farbe, welche nach Zusatz von mehr Salpetersäure heller und heller, bis hellgelb wird. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat entsteht alsdann eine Grünfärbung. Die wässerigen Lösungen der Polygalasäure werden sowohl durch neutrales als durch basisches essigsaures Blei gefällt.

Senegin.

Senegin ist der zweite der beiden Saponinkörper, welche von Atlass (l. c.) aus der Senegawurzel erhalten wurden.

Zur Darstellung wird das von der Polygalasäure (s. dort) befreite Filtrat mit basisch essigsaurem Blei im Ueberschuss versetzt und etwas erwärmt. Der Niederschlag des Seneginbleies wird auf dem Filter mit Alkohol gewaschen und

alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff vollständig entbleit und nach dem Filtrieren auf dem Dampfbade zur Trockne eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird in kochendem, starken Alkohol gelöst und heiss filtriert. Beim Erkalten trübt sich das Filtrat; man setzt Aether solange hinzu, als noch eine Fällung sich bildet. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und nachheriges Fällen mit Aether kann das Senegin weiter gereinigt werden und bildet dann nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure ein feines, weisses Pulver. Das so erhaltene Senegin ist identisch mit der Polygalasäure von Quévenne. Unter dem Mikroskop erscheint das Senegin wie die Polygalasäure als ein aus rundlichen Kugeln und Conglomeraten derselben bestehendes Pulver.

In seinen Wirkungen auf die Sinnesorgane verhält es sich wie Polygalasäure und auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen ist es der Polygalasäure ganz ähnlich. Dies ist charakteristisch, da bei den beiden Saponinsubstanzen aus der Quillajarinde ein wesentlicher Unterschied in der Löslichkeit in Alkohol gefunden wurde.

Wässerige Seneginlösungen reagieren neutral, schäumen stark beim Schütteln und besitzen nur in geringem Grade die Eigenschaft, fein verteilte Substanzen, wie z. B. Schwefelblei, in Suspension zu erhalten. Beim Stehen an der Luft zersetzen sich die Lösungen sehr leicht.

Durch Kochen mit verdünnten Säuren tritt eine Spaltung ein, unter Bildung von Zucker und einer Sapogeninart. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Senegin erst mit gelblicher Farbe klar auf, die Farbe wird allmählich rotgelb und geht beim Erwärmen in Dunkelrot und endlich in Violett über. Werden alsdann einige Tropfen dieser Lösung in Wasser eingeträufelt, so scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Zusatz von Kaliumbichromat zur Lösung des Senegins in konzentrierter Schwefelsäure lässt an der Berührungsstelle einen intensiv grünen Ring entstehen.

Konzentrierte Salpetersäure löst Senegin mit goldgelber

Farbe klar auf. Beim Erwärmen mit Kaliumbichromatzusatz entsteht eine Grünfärbung.

Die wässerige Lösung wird nicht durch neutrales, wohl aber durch basisches essigsaures Blei gefällt.

Quévenne[1]) giebt für seine Polygalasäure, welche also identisch ist mit Senegin, die Formel $C_{20}H_{32}O_{10}$.

In *Polygala venenosa* Juss kommen ebenfalls zwei Saponinkörper[2]) vor, welche respect. durch neutrales und basisches Bleiacetat niederschlagen werden können.

Euphorbiaceae.

Die Samen von *Mallotus philippinensis* Müll. Arg. (*Rottlera tinctoria* Roxb.) sollen ein giftiges, bitterschmeckendes, in Wasser, Alkohol und Chloroform lösliches Glykosid[3]) enthalten.

Coriariaceae.

Coriamyrtin,

$C_{30}H_{36}O_{10}$.

Dieses Glykosid[4]) kommt in sehr geringer Menge vor in den Blättern und Früchten von *Coriaria myrtifolia*. 100 Kilo der frischen Pflanze liefern 6—9 Gramm des rohen Glykosids. Es wird daraus erhalten durch Ausziehen mit Wasser oder Auspressen der jungen, 40—60 cm langen Triebe. Der Auszug resp. der Presssaft wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von überschüssigem Blei befreit und zum Sirup verdampft. Durch Ausschütteln mit Aether wird alsdann das Glykosid erhalten.

Das Coriamyrtin krystallisiert in farblosen, monoklinen, bitter schmeckenden Prismen, welche bei 220° schmelzen.

---

[1]) Journ. de pharmac. T. 22 (1836), S. 460, T. 23 (1837), S. 270.

[2]) Greshoff, Tweede Verslag n. h. onderz. v. d. Plantenst. v. Nederl. Indië 1898. S. 34.

[3]) Derselbe, ebenda. S. 173.

[4]) Riban, Compt. rend. 57, S. 798; 63 S. 476, 480.

In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer löslich, leicht löslich in heissem Alkohol und in Aether. Für die spez. Drehung wurde annähernd + 24,5° gefunden.

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt Spaltung ein unter Bildung einer Zuckerart und zweier oder mehrerer nicht näher definierter Körper, von denen der eine sich in gelben Flocken ausscheidet. Beim Erhitzen mit Barytwasser oder Kalkwasser unter Abschluss der Luft entsteht unter Wasseraufnahme eine zweibasische Säure der Formel $C_{30}H_{48}O_{16}$. Wässerige Alkalien wirken zersetzend auf Coriamyrtin ein.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht amorphes Hexacetylcoriamyrtin und mit Brom eine in Nadeln krystallisierende Dibromverbindung.

Anacardiaceae.

Fustin.

Fustin[1]) ist das Glykosid des Fisetholzes von *Rhus cotinus*; es kommt anscheinend an Gerbsäure gebunden in der Pflanze vor.

Darstellung: Man kocht das Fisetholz mehrere Stunden lang mit Wasser aus, fällt aus dem mit Essigsäure angesäuerten Auszuge die Verunreinigungen durch wenig Bleiacetat, entfernt das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft ein. Die Gerbsäure wird durch Chlornatrium abgeschieden, das Filtrat mit Essigäther ausgeschüttelt und der beim Verdunsten des Essigäthers bleibende Rest durch Umkrystallisieren aus Eisessig und Wasser gereinigt.

Das Fustin bildet weisse, glänzende, bei 218—219° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heissem Wasser,

[1]) S. Schmid, Ber. d. d. Chem. Ges. 19 (1886), S. 1734; Herzig, Monatshefte für Chem. 12 (1891), S. 177; Herzig u. Smoluchowski, Ebenda 14 (1893), S. 39; 15 (1894), S. 693; 18 (1897), S. 700. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1897. S. 1194.

Alkohol und verdünnten Aetzalkalien, wenig löslich in Aether sind.

Mit Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür entstehen gelbe Niederschläge, die in Essigsäure löslich sind. Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor, die durch Sodalösung erst blauviolett, dann rot wird.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fustin gespalten in Zucker und Fisetin:

$$\underset{\text{Fustin}}{C_{36}H_{26}O_{14}} + 4\,H_2O = 2\,\underset{\text{Fisetin}}{C_{15}H_{10}O_6} + \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{14}O_6}$$

Bei der Analyse des Fustins wurde gefunden C = 62,74 %. H = 4,45 %, woraus Schmid die Formel $C_{23}H_{16}O_9 + 6\,H_2O$ berechnete; Perkin giebt als Formel $C_{58}H_{46}O_{28}$ oder $C_{36}H_{26}O_{14}$. Die Muttersubstanz des Fustins, das Fustintannid giebt beim Erwärmen mit Essigsäure das Fustin ab.

Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$, welches bei der hydrolytischen Spaltung des Fustins entsteht, kann auch direkt aus dem Fisetholze gewonnen werden durch Auskochen desselben mit sehr verdünnter Sodalösung, Eindampfen der Auszüge bis zum spez. Gew. 1,04 und Erkaltenlassen der filtrierten Flüssigkeit. Das hierbei erhaltene blaugrüne Pulver wird sechs Stunden lang mit starkem Alkohol, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, ausgekocht. Mit alkoholischer Bleiacetatlösung werden die Verunreinigungen ausgefällt, das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit, dann eingedampft und zur Abscheidung des Fisetins mit dem doppelten Volum heissen Wassers gemischt.

Fisetin krystallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, citronengelben Nädelchen. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sehr wenig löslich in heissem Wasser, leicht in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aceton und Essigäther und schwer in Aether, Benzol, Petroleumäther und Chloroform. Es schmilzt noch nicht über 360° und sublimiert in mikroskopisch feinen Nädelchen unter teilweiser Verkohlung.

Rauchende Salpetersäure oxydiert es zu Pikrinsäure und Oxalsäure.

Fehling'sche Lösung wird in der Wärme unter Abscheidung von Kupferoxydul, Silberlösung unter Abscheidung eines Silberspiegels reduziert.

Aetzalkali, sehr vorsichtig zu der alkoholischen Lösung des Fisetins hinzugefügt, erzeugt anfangs durchaus braunrote Färbung, zugleich zeigt die Lösung eine stark dunkelgrüne Fluorescenz; bald wird die Flüssigkeit heller, die Fluorescenz verschwindet und es scheidet sich ein gelber Niederschlag aus, der durch weiteren Zusatz von Kali mit rötlichbrauner Farbe in Lösung geht.

Mit Jodmethyl und Jodäthyl entstehen Tetramethylfisetin, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$, resp. Teträthylfisetin, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$, mit Essigsäureanhydrid Tetracetylfisetin.

Die tetraalkylierten Verbindungen enthalten kein freies Hydroxyl mehr, reagieren also nicht mehr mit Essigsäureanhydrid (Gegensatz zu Quercetin).

Bei langsamer Oxydation in alkalischer Lösung an der Luft bildet sich Protocatechusäure und Resorcin, während unter ähnlichen Verhältnissen aus Quercetin Phloroglucin und Protocatechusäure entsteht, wonach also sehr wahrscheinlich das Quercetin als ein Oxyfisetin anzusehen ist.

Bei der Oxydation des Aethylfisetins mit Kaliumpermanganat in essigsaurer Lösung entstehen Diäthylprotocatechusäure und Monoäthylresorcylglyoxylsäure.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf die Alkylderivate des Fisetins entstehen phenolartige Verbindungen, Aethyl- resp. Methylfisetol.

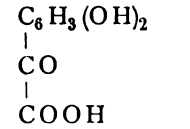
Methyläther des Methylfisetols, $C_8H_5O(OCH_3)_3$.
Aethyläther des Methylfisetols, $C_8H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)$.

In seinen Alkylderivaten wird also das Fisetin unter dem Einflusse alkoholischen Kalis im Sinne folgender Gleichung gespalten:

$$\underset{\text{Fisetin.}}{C_{15}H_{10}O_6} + 2H_2O = \underset{\text{Protocatechusäure.}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Fisetol.}}{C_8H_8O_4}$$

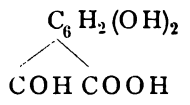
Da also das Fisetol trialkylierte Verbindungen giebt und bei der Oxydation des Fisetins Resorcin entsteht, enthält das Fisetol drei Hydroxylgruppen, von denen eine in der Seitenkette vorkommt. Mit Phenylhydrazin giebt das Methylfisetol eine Verbindung der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_3$; Aethylfisetol giebt mit Hydroxylamin $C_{12}H_{17}NO_4$. Aus den beiden zuletzt genannten Thatsachen lässt sich auf die Aldehyd- oder Ketonnatur des Fisetols schliessen.

Bei der Oxydation des Aethylfisetols mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht eine Verbindung $C_{10}H_{10}O_5$, die aus folgenden Gründen als eine Monoäthylresorcylglyoxylsäure angesehen werden muss. 1. Dieselbe enthält nur noch eine Aethoxylgruppe. 2. Sie löst sich in Kaliumkarbonat und giebt mit Alkohol und Salzsäure einen Ester. 3. Bei der weiteren Aethylierung entsteht ein Diäthylprodukt; die Titration dieses Diäthylprodukts ergab, dass dasselbe eine Carboxylgruppe enthält. 4. Es reagiert mit Hydroxylamin, enthält also eine Keton- oder Aldehydgruppe. 5. Aus seinem Entstehen aus Aethylfisetol geht hervor, dass die Verbindung ein Resorcinderivat ist. Es bleiben somit noch die beiden folgenden Formeln möglich, wenn man das Aethoxyl nicht berücksichtigt:



mit einer Seitenkette

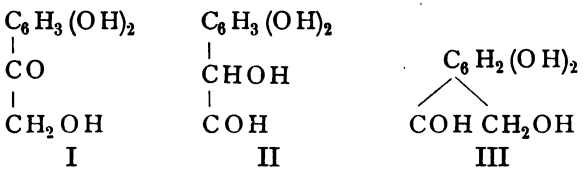
oder



mit zwei Seitenketten.

Da das Fisetol, welches also als der Alkohol der Resorcylglyoxylsäure betrachtet werden kann, bekanntlich

selbst auch die Keton- oder Aldehydgruppe enthält, können wir für dasselbe drei mögliche Formeln aufstellen:



I mit einer Seitenkette — II — III mit zwei Seitenketten.

Bei Annahme der Formel III würde aber bei der Oxydation, um zu der Formel für Resorcylglyoxylsäure zu gelangen, eine Alkoholgruppe bis zum Carboxyl oxydiert werden müssen, ohne die Aldehydgruppe anzugreifen. Da dies nun aber sehr unwahrscheinlich ist, bleiben nur die Formeln I und II übrig. Es ist nun für die Feststellung der Formel für die Säure gleichgültig, ob man für das Fisetol die Aldehyd- oder die Ketonformel annimmt, da für sie nur die Formel mit einer Seitenkette übrig bleibt.

Als zweites Oxydationsprodukt des Aethylfisetols entsteht Monoäthylresorcylsäure und bei der leichten Zersetzlichkeit des Fisetins in Protocatechusäure und Resorcin müssen wir uns auch die Seitenkette im Fisetol als ausserordentlich lose gebunden vorstellen. Die aus dem Fisetol entstehende Resorcylsäure muss konsequenter Weise also die Carboxylgruppe leicht abspalten können. Diese Bedingung erfüllt nun am besten die β-Resorcylsäure. Dieselbe lässt sich nicht weiter alkylieren.

Da bei der Oxydation des Aethylfisetols nur eine der beiden Aethoxylgruppen zum Vorschein kommt, während die andere wegoxydiert wurde, ist der Schluss berechtigt, dass im Aethylfisetol eine Aethoxylgruppe in der Seitenkette vorhanden war und dass demgemäss die freie Hydroxylgruppe im Kern sitzt. Dieser Schluss ist unabhängig davon, ob dem Fisetol die Keton- oder die Aldehydformel zukommt. Für das Aethylfisetol sind demnach nur folgende zwei möglichen Formeln zu berücksichtigen:

I $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CO.CH_2(OC_2H_5)\end{cases}$ II $C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CH.(OC_2H_5)COH\end{cases}$

Aus der Thatsache, dass die Oxydation sehr gelinde verläuft, dabei aber doch nicht eine Säure

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CH(OC_2H_5)COH\end{cases} \rightarrow C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CH(OC_2H_5)COOH\end{cases}$$

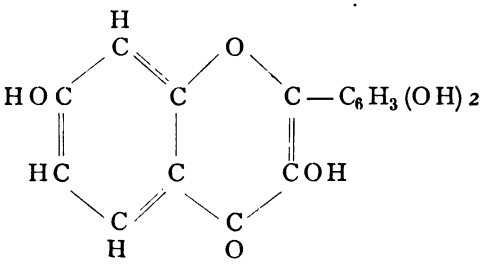
erhalten wurde und es ausserdem nicht gelungen ist durch Oxydation des Triäthylfisetols eine Säure zu erhalten, geht für die Formel I die grösste Wahrscheinlichkeit hervor.

$$C_6H_3\begin{cases}OC_2H_5\\OH\\CO.CH_2(OC_2H_5)\end{cases}$$

Diäthylfisetol.

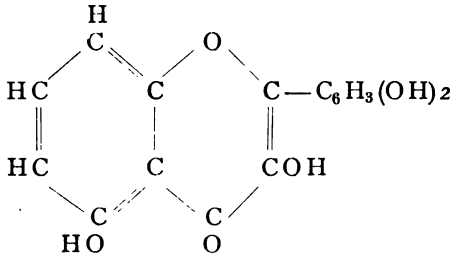
Die vier im Aethylfisetin nachgewiesenen Aethylgruppen finden sich in den beiden Zersetzungsprodukten wieder vor. Hingegen enthält das Aethylfisetin weder eine freie Hydroxyl- noch eine Carboxylgruppe. Es müssen daher sowohl die Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure als auch das Kernhydroxyl des Diäthylfisetols ihre Entstehung der Zersetzung mit alkoholischem Kali verdanken. Wenn wir demnach aus den Formeln der Zersetzungsprodukte die Formel des Aethylfisetins konstruieren wollen, muss die Abspaltung des einen Wassermoleküls zwischen der Carboxylgruppe der Diäthylprotocatechusäure und dem Kernhydroxyl des Diäthylfisetols stattfinden. Wie man sich nun die Abspaltung des Wassermoleküls in diesem Schema zu deuten hat, ist noch zu ermitteln. Wenn wir nun betrachten, dass im Molekül des Fisetins ein Resorcinrest vorkommt, wo wir beim Chrysin einen Phloroglucinrest finden und ebenso im Chrysinmolekül der Benzoësäurerest

durch den Protocatechusäurerest und der Essigsäurerest durch den Glycolsäurerest ersetzt werden muss, so bleiben für das Fisetin noch zwei Formeln möglich:



I

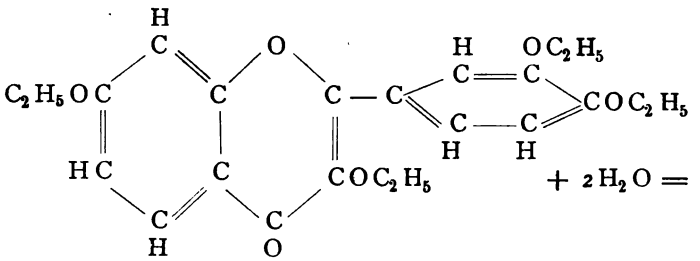
und



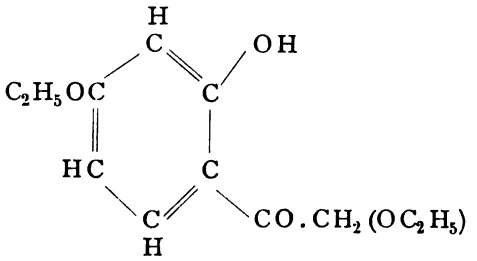
II

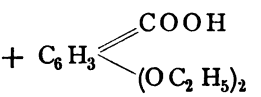
Da nun aber bei der Aethylierung des Fisetins immer direkt ein vollkommen äthyliertes, weisses[1]) Teträthylderivat erhalten wird, also sämtliche Hydroxylgruppen ersetzt werden, ist es unwahrscheinlich, dass eine der Hydroxylgruppen sich zum Carbonyl in der Orthostellung befindet, es muss also aus den beiden aufgestellten Formeln die erstere als die wahrscheinlichste gewählt werden. Der Vorgang bei der Spaltung des Teträthylfisetins beim Kochen mit alkoholischem Kali wäre dann folgendermassen zu deuten:

[1]) Kostanecki'sche Regel, siehe auch bei Quercetin, Rhamnetin u. s. w.



Teträthylfisetin

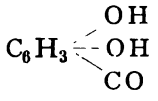




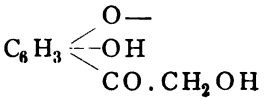
Diäthylfisetol

Diäthylprotocatechusäure.

Man ersieht hieraus, dass das Fisetol die symmetrische Struktur besitzen muss und somit ein in der Seitenkette hydroxyliertes Resacetophenon vorstellt. In der That lässt sich der Zusammenhang des Fisetol mit dem Resacetophenon experimentell leicht feststellen, indem das Monoäthylresacetophenon bei der Oxydation dieselbe Monoäthylresorcylsäure liefert, welche bei der Oxydation des Diäthylfisetols entsteht. Es wurde sichergestellt, dass die bei der Oxydation entstandene alkylierte Resorcylsäure die Aethyl β-Resorcylsäure ist, was nur mit der Fisetinformel I in Einklang gebracht werden kann. Es sind nun als Bestandteile des Fisetins folgende zwei Reste sicher nachgewiesen:



und



Um hieraus das Molekül des Fisetins konstruieren zu können bedarf es noch der Abspaltung eines Moleküls Wasser. Es ist nun sehr wahrscheinlich, dass wir in dem Fisetin einem dem Chrysin und Quercetin analog konstruierten Körper haben. Für das Chrysin ist die folgende Spaltungsgleichung sichergestellt:

$$C_{15}H_{10}O_4 + 3H_2O = C_6H_3(OH)_3 + C_6H_5COOH + CH_3COOH$$

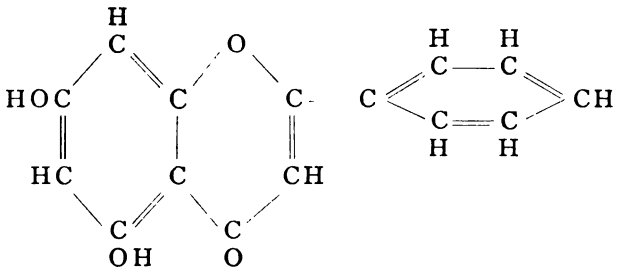
Chrysin — Phloroglucin — Benzoësäure — Essigsäure.

Eine analoge Spaltung für das Fisetin würde nun wie folgt verlaufen:

$$C_{15}H_{10}O_6 + 3H_2O = C_6H_4(OH)_2 + C_6H_3(OH)_2COOH + CH_2OHCOOH$$

Fisetin — Resorcin — Protocatechusäure — Glycolsäure.

In der Wirklichkeit bleibt nun bei der Spaltung des Fisetins der Glycolsäurerest an dem Resorcin gebunden und werden dabei nur zwei Moleküle Wasser aufgenommen, dies ändert aber die Ansicht über die analoge Spaltung nicht, da man sich leicht denken kann, dass unter geeigneten Umständen ein weiteres Molekül Wasser aufgenommen wird und dabei das Resorcin und die Glycolsäure frei werden. Da nun das Chrysin als ein Xanthonderivat betrachtet werden kann, von der Formel



Chrysin,

so ist es sehr wahrscheinlich, dass auch im Fisetin ein Xanthonderivat vorliegt. Hiermit im Einklang steht weiter

die Thatsache, dass die Spaltung durch Einwirkung von alkoholischem Kali schon bei Wasserbadtemperatur stattfindet und somit eine Kohlenstoffbindung sehr unwahrscheinlich ist. Wie schon erörtert, steht das Fisetin in naher Beziehung zum Quercetin, und nun erinnert die Eigentümlichkeit der Quercetinderivate, dass eine der Hydroxylgruppen nicht mit Jodalkyl, sondern nur mit Acetyl reagiert, besonders an die Xanthonderivate, denn Kostanecki[1]) und Dreher[2]) haben bei den Xanthonderivaten festgestellt, dass die in der Orthostellung zum Carbonyl befindliche Hydroxylgruppe nicht alkyliert wird.

Ein zweites Glykosid[3]) des Fisetins der Zusammensetzung $C_{36}H_{30}O_{16}$ kommt vor in dem Holze von *Rhus rhodanthema*. Es bildet farblose Nadeln, welche bei 215—217° schmelzen. Die Spaltung mit verdünnten Säuren geht nur sehr langsam vor sich und wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{36}H_{30}O_{16} + 2H_2O = 2C_{15}H_{10}O_6 + C_6H_{14}O_6.$$

Corynocarpaceae.

Karakin.[4])

Eine anscheinend glykosidische, schwach saure Verbindung wurde aus den Fruchtkernen von *Corynocarpus laevigata* isoliert. Dieselbe lässt sich mit kaltem Wasser aus den Kernen extrahieren und geht dann durch Behandlung der mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Tierkohle in letztere über. Mittelst siedenden Alhohols wird die reine Verbindung der Tierkohle entzogen. Karakin bildet strahlig

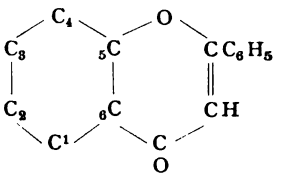
---

[1]) Kostanecki und Tambor schlagen vor, die hypothetischen Gruppe mit dem Namen Flavon zu belegen. Für das Chrysin würde sich dann der Name 1.3 Dioxyflavon ergeben. (Ber. d. d. Chem. Ges. 26, S. 2302).

[2]) Ber. d. d. Chem. Ges. 26 (1893), S. 71.

[3]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 71 (1897) 1194.

[4]) Skey, Ber. d. d. chem. Ges. 1873, S. 627.



gruppierte, farblose, perlmutterglänzende Krystalle, welche schwer löslich sind in kaltem Wasser, leichter in siedendem Wasser, Alkohol, Ammoniak und Alkalien, nicht aber in Aether und Chloroform. Salzsäure löst das Karakin unverändert, heisse Schwefelsäure färbt dunkel rosenrot. Die Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reduziert.

Die zu der Familie der **Aquifoliaceae** gehörige *Ilex paraguariensis* enthält Kaffeegerbsäure.

Celastraceae.

Evonymin.[1])

In der Rinde von *Evonymus atropurpureus* kommt ein wie Digitalin wirkendes Glykosid vor, welches schwer löslich ist in Wasser und Aether, leicht in Alkohol. Zur Darstellung wird die zerkleinerte Rinde mit 70prozentigem Alkohol extrahiert. Der klare alkoholische Auszug wird mit Wasser verdünnt und mit Bleiessig ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure entbleit. Nach Neutralisation mit Magnesiumkarbonat wird mit Gerbsäure gefällt und der Niederschlag mit wenig Wasser gewaschen. Darauf wird mit absolutem Alkohol extrahiert und das hellgelbe Extrakt mit überschüssigem Zinkoxyd auf dem Wasserbade zu einem Pulver eingetrocknet. Dieses Pulver wird mit absolutem Alkohol extrahiert. Beim allmähligem Eindampfen dieses alkoholischen Extraktes treten die Krystalle von Evonymin auf. Die Rinde der Aeste ist reicher an Glykosid, als die der Wurzeln. *Evonymus Europaeus* enthält kein Evonymin.

Pleurostylia Wightii W. und A. enthält in den Blättern Quercitrin.[2])

[1]) G. Romm, Pharm. Centrh. (1885) 26, S. 220.
H. Meyer, Arch. f. experim. Pathol. (16), S. 163.

[2]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w. S. 41.

Hyppocastanaceae.

Aesculin,

$C_{15} H_{16} O_9$.

Dieses Glykosid[3]) wurde zuerst aus der Rinde von *Aesculus hippocastanum* isoliert; weiter wurde es nachgewiesen in der sog. China indica, der Rinde der *Hymenodiction excelsum* Wallach; in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* Gray und vermutet in den Früchten von *Prunus spinosa*.

Zur Darstellung des Aesculins kann man drei Wege einschlagen. Man kocht die Rosskastanienrinde mit Wasser aus, reinigt den Auszug durch Fällung mit Bleiacetat, entfernt das überschüssige Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft die filtrierte Flüssigkeit bis zur Krystallisation des Aesculins ein. Auch kann man die Rinde mit verdünntem Ammoniak ausziehen. Der Auszug wird alsdann zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Thonerde vermischt und dann mit Alkohol von 95% erschöpft. Eine dritte Modifikation ist die, dass man das wässerige Dekokt mit Alaunlösung und etwas überschüssigem Ammoniak

---

[3]) Rochleder, Journ. f. prakt. Chem. 87, S. 1; 101, S. 415; Wiener Akad. Ber. 13, S. 169; 16, S. 1; 20, S. 351; 23, S. 1; 24, S. 32; 48, S. 236; 55, S. 819; 57, S. 693; Rochleder u. Schwarz, Ann. d. Chem. u. Pharm. 87, S. 186; 88, S. 356; Jonas, Ebenda 15, S. 266; Zwenger, Ebenda 90, S. 63; Schiff, Ebenda 161, S. 71; Ber. d. d. chem. Ges. 1870, S. 366; 1871, S. 472; 1880, S. 1950; Minor, Arch. d. Pharm. 38, S. 130; Broughton, Pharm. Journ. u. Trans. 9, S. 418; Trommsdorff, Ann. d. Chem. u. Pharm. 14, S. 189, 205; Nachbauer, Ebenda 107, S. 243; Hlasiwetz u. Grabowski, Ebenda 139, S. 99; Schunck u. Marchlewski, Ebenda 278, S. 349; Sonnenschein, Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 1182; Liebermann u. Knitsch, Ebenda 13 (1880), S. 1590; Tiemann u. Will, Ebenda 15 (1882), S. 2072; Liebermann u. Mastbaum, Ebenda 14 (1881), S. 475; Tiemann u. Lewy, Ebenda 10 (1877), S. 2218; Hlasiwetz, Ebenda 4 (1871), S. 550; Tiemann u. Reimer, Ebenda 12 (1879), S. 993; Will, Ebenda 16 (1883), S. 2106; Will u. Albrecht 17 (1884), S. 2098; Gattermann u. Köbner, Ebenda 32 (1899), S. 287; Yōshisumi Tahara, Ebenda 23 (1890), S. 3347; E. Schmidt, Arch. d. Pharm. 228 (1890), S. 440.

versetzt, die filtrierte Flüssigkeit nach dem Neutralisieren mit Essigsäure verdunstet und den trocknen Rückstand mit Alkohol auskocht. Durch Umkrystallisieren kann das Aesculin dann rein erhalten werden.

Aesculin krystallisiert aus Wasser und verdünntem Alkohol in kleinen, oft kugelig gruppierten Prismen, welche bei 120—130° $1^1/_2$ oder 2 Mol. Krystallwasser verlieren. Es schmilzt bei 205° (Schiff) (160° Zwenger) und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen Masse, die in Berührung mit Wasser wieder krystallinisch wird. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt es sich unter Bildung von *Aesculetin* und *Glucosan*.

Die wässerige Lösung reagiert schwach sauer und zeigt selbst bei grosser Verdünnung eine blaue Fluorescenz, die durch Säuren aufgehoben, durch Alkalien wieder stark hervorgerufen wird.

Beim Kochen der Lösung mit Magnesia entsteht eine rötliche, stark fluoreszierende Flüssigkeit, welche beim Verdunsten eine leicht lösliche Verbindung von der Zusammensetzung $(C_{15}H_{16}O_9)$ Mg $(OH)_2$ hinterlässt.

Die alkalische Kupferlösung wird erst bei längerem Kochen reduziert.

Wird Aesculin mit wenig Salpetersäure geschüttelt, so entsteht eine gelbe Lösung, wird diese mit Ammoniak übersättigt, so geht die gelbe Farbe in eine tief blutrote über.

Durch Emulsin bei 26—30°, sowie durch Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Aesculin gespalten in Aesculetin und Glukose:

$$\underset{\text{Aesculin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = \underset{\text{Aesculetin}}{C_9H_6O_4} + \underset{\text{Glukose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

In gleicher Weise wird es von Barytwasser gespalten, das Aesculetin wird aber hierbei in Aesculetinsäure übergeführt.

In wässeriger Lösung entsteht durch Behandlung mit Natriumamalgam Hydräsculin.

Beim Erhitzen des Hydräsculins mit Salzsäure wird es gespalten in Glukose und Hydräsculetin.

Brom giebt Dibromäsculin, $C_{15}H_{14}Br_2O_9$, vom Schmelzpunkt 193—195° (unter Zersetzung). Essigsäureanhydrid bildet ein Pentacetyläsculin (Schmelzpunkt 130°), welches beim Behandeln mit Brom in Dibrompentacetyläsculin übergeführt wird.

Mit Benzoylchlorid entsteht Pentabenzoyläsculin. Anilin giebt Trianiläsculin, $C_{15}H_{13}(HN.C_6H_5)_3O_6$.

Aesculetin kommt in kleinen Mengen fertig gebildet in der Rinde der Rosskastanie vor und ist auch in den Samen der *Euphorbia Lathyris* (Semen Cataputiae minoris) nachgewiesen worden.

Aesculetin krystallisiert in sehr feinen, glänzenden Nadeln von bitterem Geschmack, welche bei 270° unter teilweiser Verflüchtigung schmelzen. Es ist sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Aether, leichter in heissem Wasser, sehr leicht in heissem Alkohol. Die wässerige Lösung zeigt schwache blaue Fluorescenz und wird beim Erhitzen mit salpetersaurem Silber und mit alkalischer Kupferlösung schnell oxydiert. Die wässerige Lösung wird durch Bleizucker gelb gefällt, mit Eisenchlorid färbt sie sich intensiv grün und wird dann auf Zusatz von Ammoniak rot.

Beim Kochen mit Barytwasser geht das Aesculetin über in Aesculetinsäure und schliesslich in Aescioxalsäure:

$$\underset{\text{Aesculetin}}{C_9H_6O_4} \rightarrow \underset{\text{Aesculetinsäure}}{C_9H_{12}O_7} \rightarrow \underset{\text{Aescioxalsäure.}}{C_7H_6O_4}$$

Mit konzentrierter Kalilauge gekocht entstehen: Aescioxalsäure, Oxalsäure und Ameisensäure.

Wird Aesculetin mit Natriumamalgam behandelt, so entsteht daraus Aescorcin, $C_9H_8O_4$, welches mit Ammoniak bei Zutritt von Luft in einen dem Orceïn ähnlichen Farbstoff, Aescorceïn, $C_9H_7NO_5$, übergeht.

Durch Behandlung mit Natriumbisulfit entsteht aus Aesculetin Paraäsculetin, $C_9H_6O_4$, (oder $C_9H_7O_4$?).

Mit Brom entsteht Dibromäsculetin, $C_9H_4Br_2O_4$ (Schmelzpunkt 233°) und Tribromäsculetin, $C_9H_3Br_3O_4$ (Schmelzpunkt 240° unter Zersetzung). Essigsäureanhydrid giebt Diacetyläsculetin, $C_9H_4(C_2H_3O)_2O_4$ (Schmelzpunkt 133—134°); hieraus kann ein Dibromderivat (Schmelzpunkt 177°) und ein Tibromderivat (Schmelzpunkt 180—182°) erhalten werden. Anilin giebt Dianiläsculetin, $C_9H_4O_2(NHC_6H_5)_2$.

Mit Jodmethyl resp. Jodäthyl entstehen:

Monomethyläsculetin $C_9H_5(CH_3)O_4$ (Schmelzpunkt 184°),
Dimethyläsculetin $C_9H_4(CH_3)_2O_4$ (Schmelzpunkt 144°).
Monoäthyläsculetin $C_9H_5(C_2H_5)O_4$ (Schmelzpunkt 143°),
Diäthyläsculetin $C_9H_4(C_2H_5)_2O_4$ (Schmelzpunkt 109°).

Ein isomeres Methyläsculetin (Schmelzpunkt 199—200°) ist das Scopoletin, ein in vielen Solaneen vorkommendes Spaltungsprodukt des Glykosids Scopolin. Beim Methylieren geht es in Dimethyläsculetin über.

Diäthyläsculetinnatron giebt mit Jodäthyl Triäthyläsculetinsäureäthylester, und dieser giebt beim Verseifen die Triäthyläsculetinsäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CH:CHCO_2H$, in zwei isomeren Modifikationen.

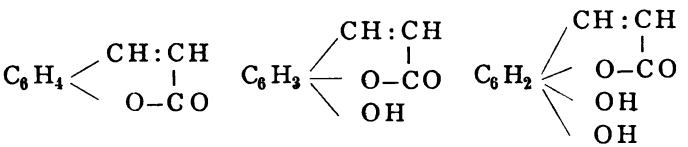
Triäthyläsculetinsäure geht bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Triäthoxybenzoësäure, $C_6H_2(OC_2H_5)_3CO_2H$ über und letztere giebt bei der Destillation mit Kalk ein Triäthoxybenzol, $C_6H_3(OC_2H_5)_3$, vom Schmelzpunkt 34°.

Constitution des Aesculetins.

Hlasiwetz wies zuerst auf die einfache Beziehung zwischen den empirischen Formeln des Cumarins, des Umbelliferons und des Aesculetins hin.

$C_9H_6O_2$	$C_9H_6O_3$	$C_9H_6O_4$
Cumarin	Umbelliferon	Aesculetin.

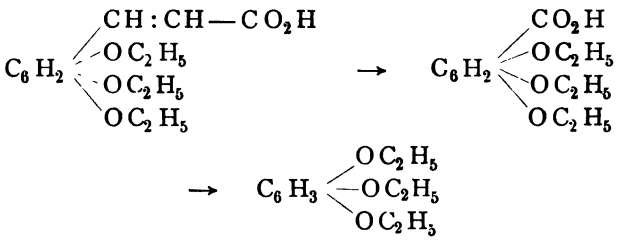
Als nun nachgewiesen wurde, dass Umbelliferon wirklich ein Oxycumarin ist, lag es nahe, das Aesculetin als ein Dioxycumarin anzusehen.



Cumarin Umbelliferon Aesculetin.

Diese Ansicht wurde bestätigt durch Tiemann und Will, welche die Darstellung der Methylderivate des Aesculetins und die vollständige Analogie im chemischen Verhalten dieser Verbindungen mit dem Methylumbelliferon und dem Cumarin feststellten.

Eine weitere Bestätigung dieser Formel wird gefunden in der Bildung des Triäthoxybenzols aus der Triäthyläsculetinsäure.

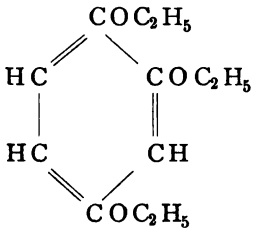


Das hierbei gebildete Triäthoxybenzol ist in seinen Eigenschaften vom Triäthylester des Pyrogallols und des Phloroglucins verschieden und muss somit als ein Derivat des Oxyhydrochinons angesehen werden.

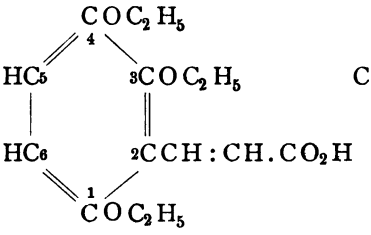
Will und Pukall haben nun versucht, das Triäthoxyhydrochinon synthetisch darzustellen. Aus Para-Benzolazoresorcin erhielten sie mit Jodäthyl Para-Benzolazodiäthylresorcin, $C_6H_5N_2C_6H_3(OC_2H_5)_2$ und hieraus durch Reduktion Amidodiäthylresorcin, $C_6H_3(OC_2H_5)_2NH_2$, welches durch

Oxydation in Aethoxychinon $C_6H_3O(OC_2H_5)OH$ übergeht und weiter durch Reduktion in Aethoxyhydrochinon, $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)(OH)$.

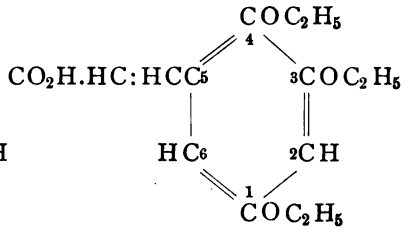
Durch Aethylierung des Aethoxyhydrochinons entsteht Triäthoxyhydrochinon



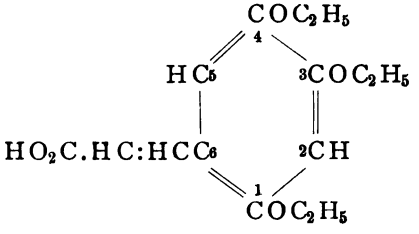
und dieses erwies sich völlig identisch mit dem aus Aesculetin gewonnenen Triäthoxybenzol. Bis auf die Stellung des Acrylsäurerestes ist also die Konstitution des Aesculetins völlig aufgeklärt und bleiben noch drei Formeln möglich für die Triäthyläsculetinsäure:



I

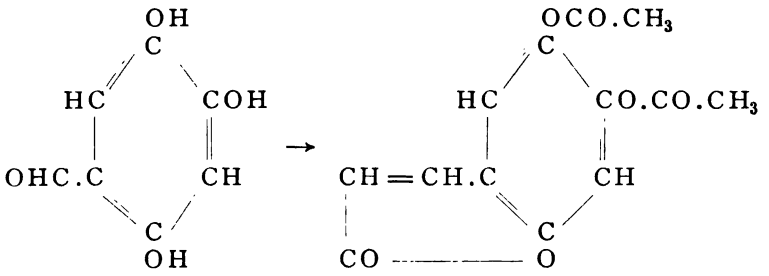


II

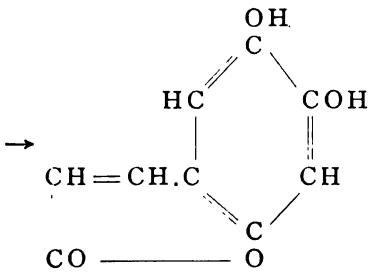


III.

Von diesen drei Formeln giebt nun die mit III angedeutete die wahre Konstitution wieder. Den Beweis dafür liefert die Synthese des Aesculetins mit der Perkin'schen Reaktion, unter Anwendung von Essigsäure. Hierzu wird Oxyhydrochinonaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhitzt und das Reaktionsprodukt zur Zerlegung des Anhydrids längere Zeit mit kaltem Wasser geschüttelt. Es entsteht hierbei Diacetyläsculetin, welches durch Verseifung leicht Aesculetin liefert. Auf Grund der für den Oxyhydrochinonaldehyd der Analogie nach aufgestellten Formel muss die Reaktion in folgender Weise verlaufen und ist somit die Konstitution des Aesculetins aufgeklärt:



Oxyhydrochinonaldehyd — Diacetyläsculetin



Aesculetin.

Argyräscin,

$C_{27}H_{42}O_{12}$.

Argyräscin kommt neben Aphrodäscin in den Cotyledonen der nicht ganz reifen Samen von *Aesculus Hippocastanum* vor.

Es krystallisiert in sechsseitigen Tafeln von bitterem Geschmack, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind, sich dagegen leicht lösen in Alkohol, Essigsäure und Alkalien, gar nicht in Aether. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln.

Beim Kochen mit Alkalien entsteht Propionsäure und Aescinsäure:

$$\underset{\text{Argyräscin}}{C_{27}H_{42}O_{12}} + 2H_2O = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + \underset{\text{Aescinsäure.}}{C_{24}H_{40}H_{12}}$$

Als Zwischenprodukt entsteht hier eine nicht näher untersuchte Säure, Propäscinsäure, $C_{51}H_{80}O_{22}$ (?).

Aescinsäure wird durch Säuren zerlegt in Teläscin und Zucker

$$\underset{\text{Aescinsäure}}{C_{24}H_{40}O_{12}} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Teläscin.}}{C_{18}H_{30}O_7}$$

Mit alkoholischer Salzsäure wird Teläscin zerlegt in Aescigenin und Zucker,

$$\underset{\text{Teläscin}}{C_{18}H_{30}O_7} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Aescigenin.}}{C_{12}H_{20}O_2}$$

Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das Argyräscin gespalten in Zucker und Argyräscetin, $C_{21}H_{30}O_6$ (?). Argyräscetin ist eine amorphe Verbindung, welche in Wasser nicht, wohl aber in Säuren löslich ist.

Aphrodäscin,

$C_{52}H_{82}O_{23}$.

Dieses Glykosid wurde neben Argyräscin in den Cotyledonen der nicht ganz reifen Samen von *Aesculus Hippocastanum* gefunden.

Aphrodäscin ist ein farbloses, amorphes Pulver, dessen Staub heftiges Niesen erregt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, seine wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln.

Beim Kochen mit Alkalien wird das Aphrodäscin zerlegt in Buttersäure und Aescinsäure:

$$\underset{\text{Aphrodäscin}}{C_{52}H_{82}O_{23}} + 3H_2O = \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + 2\,\underset{\text{Aescinsäure.}}{C_{24}H_{40}O_{12}}$$

Weiteres über Aescinsäure siehe unter Argyräscin.

Rosskastaniensaponin.

In der Rosskastanie, der Frucht von *Aesculus Hippocastanum,* hat v. Schulz[1]) die Anwesenheit eines Saponinkörpers nachgewiesen. Sowohl nach der Barytmethode als nach der Bleimethode (siehe bei Saponin) erhält man eine mit Bleiessig fällbare Verbindung, deren wässerige Lösung stark schäumt und im Allgemeinen die für die Sapotoxine charakteristischen Eigenschaften zeigt. Durch verdünnte Säuren wird der Körper gespalten, unter Bildung von Zucker.

Erwähnung verdient hier noch, dass die Wurzel von *Aesculus Pavia* L. (*Pavia rubra* Lam.) wegen eines Saponingehaltes als Waschmittel gebraucht wird. Sie ist giftig und betäubt Fische.[2])

Kastanienquercitrin.

In den Blättern der Rosskastanie kommt auch ein quercitrinähnliches Glykosid[3]) vor und kann daraus auf

[1]) Arbeit des pharmac. Institut Dorbat. Herausg. v. Kobert XIV (1896), S. 107.

[2]) Lewin, Lehrbuch der Toxicologie 1897.

[3]) Rochleder, Wiener Acad. Ber. Bd. 33 (1858), S. 565.
R. Wachs, Vergleiche Unters. des Quercitrins u. s. w. Inaug. Diss. Jurjew 1893.

dieselbe Weise erhalten werden, wie das Violaquercitrin aus den Blättern von *Viola tricolor*. Rochleder hat diese Verbindung unter dem Namen Queräscitrin beschrieben. Die Zusammensetzung entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O$. Es zeigt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Quercitrins und schmilzt bei 175° C. Wahrscheinlich ist es damit identisch. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in nicht gährungsfähigen Zucker und Kastanienquercetin:

$$C_{21}H_{22}O_{12} + H_2O = C_6H_{14}O_6 + C_{15}H_{10}O_7.$$

Die Menge des gebildeten Zuckers, als Isodulcit berechnet ist 39,05 %, die des Quercetins 64,8 %.

Das Kastanienquercetin hat die gleiche Zusammensetzung wie das gewöhnliche Quercetin, es bildet zu Büscheln vereinigte Krystallnadeln und enthält zwei Moleküle Krystallwasser.

Sapindaceae.

Sapindus-Sapotoxin.

Das Sapindus-Sapotoxin[1]) wird aus den Kernen von *Sapindus saponaria* L. in fast gleicher Weise dargestellt, wie das Levantische Sapotoxin aus der Radix Saponariae albae. Anstatt mit einem Gemisch aus Alkohol und Chloroform wird aber nur mit absolutem Alkohol ausgekocht. Auch die Magnesiamethode kann angewendet werden. Es bildet eine weisse, amorphe Substanz, der Geschmack ist anfangs milde, dann brennend und erzeugt für lange Zeit Kratzen im Halse. Der Staub erregt Niesen. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, mehr noch bei Zusatz eines Alkalis. In starkem Alkohol ist das Sapindussapotoxin schwieriger löslich, als in schwachem, in siedendem

[1]) N. Kruskal, Arb. des Pharm. Instit. Dorpat. Herausg. v. Kobert VI (1891), S. 16.

Alkohol leichter als in kaltem. In Aether, Chloroform, Petroleumether, Benzin und Schwefelkohlenstoff ist es unlöslich. In Aethylalkohol löst es sich zu 0,115 %, in Methylalkohol zu 0,066 %. Bei der Dialyse bleibt fast das ganze gewonnene Quantum des Sapindussapotoxins im Dialysator zurück. Seine Formel ist $C_{34}H_{54}O_{21}$ oder $2\,C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O$. Bei der Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren liefert es Zucker und Sapogenin:

$$\underset{\text{Sapindussapotoxin}}{C_{34}H_{54}O_{21}} + 6\,H_2O = 4\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Sapindussapogenin.}}{(C_5H_8O)_2H_2O}$$

Auch wird hierbei ein wenig eines flüchtigen Körpers gebildet. Das Sapindussapogenin scheidet sich in hellen, in Wasser unlöslichen Flocken aus. Der Zucker ist wahrscheinlich ein Gemisch von Glukose mit Galaktose.

Konzentrierte Schwefelsäure löst schön himbeerrot auf. Fröhde's Reagens löst anfangs mit brauner Farbe, welche nach kurzem Stehen in violett übergeht. Rauchende Salpetersäure löst farblos, ein Zusatz von Kaliumbichromat ruft eine anfangs braune, dann grün werdende Farbe hervor. Konzentrierte Salzsäure löst in der Kälte farblos, beim Erwärmen wird die Flüssigkeit kirschrot, ein Zusatz von Wasser lässt weisse Flocken ausfallen.

Rhamnaceae.

Die hier zu erwähnenden Glykoside sind Xanthorhamnin, Rhamnazinglykosid, Frangulin, Frangulasäure, Pseudofrangulin, Lokaïn und das nur kaum identifizierte Avornin, welches vielleicht als unreines Frangulin angesehen werden muss.

Xanthorhamnin.[1]

Unter diesem Namen sind Körper beschrieben, welche teils als Glykoside des Rhamnetins, teils als Glykoside des Quercetins zu betrachten sind. Auf Vorschlag von Herzig soll hier mit dem von Liebermann und Hörmann gegebenen Namen Xanthorhamnin nur das Glykosid des Rhamnetins angedeutet werden. Das Xanthorhamnin kommt vor in den von verschiedenen Rhamnusarten, wie *Rhamnus infectoria* und *R. tinctoria* herrührenden „Gelbbeeren", weiter in verschiedenen Teilen von *Rhamnus oleoides, R. amygdalina, R. saxatilis* und in der Rinde von *R. Purshiana*. Das Xanthorhamnin wird in der Litteratur auch unter den Namen Rhamnin und α-Rhamnegin erwähnt, während Leprince, der es in der Rinde von *Rhamnus Purshiana* nachwies und in dem Körper ein neues Glykosid gefunden zu haben glaubte, den Namen Cascarin benutzte.

Darstellung: Aus den Gelbbeeren erhält man das Glykosid durch zehnstündiges Auskochen mit 85 prozentigem Alkohol. Der Rückstand wird ausgepresst und der filtrierte Auszug stehen gelassen. Zuerst setzen sich alsdann braune, harzige Substanzen ab, von denen man die Flüssigkeit so oft abgiesst, bis sich in dieser gelbe, blumenkohlartige Krystallkrusten des Glykosids absetzen. Durch Auspressen und Umkrystallisieren wird das Xanthorhamnin rein erhalten.

Aus der Rinde von *Rhamnus Purshiana* stellt man das Glykosid in folgender Weise dar: Man erschöpft die grob-

---

[1]) Bolley, Ann. der Chem. u. Pharm. 115, S. 54; Liebermann u. Hörmann, Ebenda 196, S. 299; Fleury, Journ. f. pract. Chem. 26, S. 226; Kane, Ebenda 29, S. 481; Stein, Ebenda 105, S. 97; Schützenberger, Ann. d. Chem. et Phys. (4) 15. S. 118; Binswanger, Repert. d. Phys. (3) 4, S. 47, 145; Lefort, C. rend. 63, S. 840, 1081. 67, S. 343; Smorowski, Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879), S. 1595; Herzig, Wiener ak. Ber. 92, S. 1046; Monatsh. f. Chem. 9 (1888), S. 548; 10 (1889), S. 561; 12 (1891), S. 171; Leprince, C. rend. 115, S. 474.

gepulverte Rinde mit siedendem, Natriumcarbonat enthaltenden Wasser, neutralisiert die Lösung mit Schwefelsäure und dampft die filtrierte Lösung ein. Der Rückstand wird wieder in alkalisch gemachtem Wasser aufgenommen, mit Schwefelsäure angesäuert und nach dem Filtrieren abermals eingedampft. Der Verdampfungsrückstand wird bei 50° getrocknet und mit Aceton erschöpft, worauf die schwach gefärbte Lösung mit Schwefelsäure versetzt und in viel warmes Wasser ausgegossen wird. Nach 24 stündigem Stehen setzt sich das Glykosid mit braungrünlicher Farbe ab und kann weiter gereinigt werden.

Das Xanthorhamnin krystallisiert in goldgelben, mikroskopischen Nadeln, welche 2 Moleküle Krystallwasser enthalten. Bei 120° wird es wasserfrei. Das Xanthorhamnin ist in Wasser äusserst leicht löslich, leicht auch in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Chloroform. In Alkalien löst es sich unzersetzt mit gelber Farbe. Zusatz von Bleiacetat färbt die wässerigen Lösungen orange, worauf durch etwas Ammoniak ein schön orangefarbiger Niederschlag entsteht. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung dunkelbraun. Die Silberlösung und die alkalische Kupferlösung werden in der Wärme durch Xanthorhamnin reduziert.

Der eigentliche Farbstoff der Gelbbeeren enthält neben viel Rhamnetin nur wenig Xanthorhamnin; letzteres hat nur ein schwaches Färbevermögen. Die bis dahin gültige Formel für Xanthorhamnin ist $C_{48}H_{66}O_{29}$; es wurde auf Grund der älteren Formel für das Spaltungsprodukt Rhamnetin eine Spaltungsgleichung aufgestellt, die jedoch nach den Untersuchungen der letzten Jahre nicht mehr benutzt werden kann, weil für Rhamnetin eine andere Formel, $C_{16}H_{12}O_7$ sichergestellt ist.

Bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht als Zucker Rhamnose. Die gleiche Spaltung wird auch hervorgerufen bei langem Erhitzen des Glykosids mit reinem Wasser auf 110°. Beim Erhitzen des trockenen Xanthorhamnins auf 130—150° wird es ebenfalls gespalten

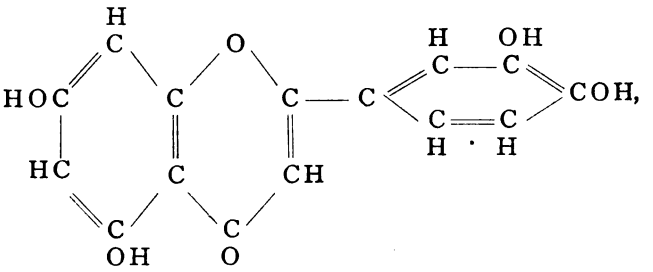
unter Bildung von Rhamnetin und Isodulcitan, $C_6H_{12}O_5$. Mit Metallen und mit Essigsäureanhydrid giebt das Glykosid Verbindungen, welche hier wegen der Unsicherheit der Formel des Glykosids selbst nicht näher beschrieben werden sollen.

Rhamnetin, $C_{16}H_{12}O_7$, das Spaltungsprodukt des Xanthorhamnins, ist der eigentliche färbende Bestandteil der Gelbbeeren. Es kommt auch als solches in letzteren vor. Neben dem Rhamnetin enthalten die Gelbbeeren anscheinend auch Quercetin, wahrscheinlich als Glykosid. Vielleicht besteht in den Kreuzbeeren eine lose molekulare Verbindung eines Glykosids des Quercetins und Rhamnetins, wodurch die Thatsache erklärt wird, dass Schützenberger in den Kreuzbeeren zwei Glykoside aufgefunden zu haben glaubt. Schützenberger's α-Rhamnetin wäre somit als Rhamnetin und β-Rhamnetin als Quercetin zu betrachten.

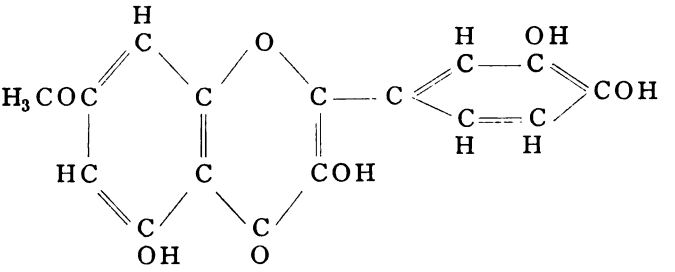
Das Rhamnetin bildet ein intensiv gelbes Pulver, welches nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Aether, reichlich in heissem Phenol löslich ist. Aus letztem Lösungsmittel wird es beim Erkalten in kleinen Krystallen erhalten. Es reduziert Silbernitrat und alkalische Kupferlösung, letztere aber erst in der Wärme. In Ammoniak und Alkalien löst sich das Rhamnetin mit gelber Farbe. In der Kalischmelze entsteht aus demselben Phloroglucin und Protocatechusäure. Das Rhamnetin steht in naher Beziehung zum Quercetin und muss als Methylquercetin aufgefasst werden. Mit Jodmethyl und Kaliumhydroxyd geht das Rhamnetin in Tetramethylquercetin über.

Bei der Zersetzung mit alkoholischer Kalilauge entsteht genau wie bei anderen Aethylquercetinen Protocatechusäure und ein amorphes Phloroglucinderivat. In Bezug auf die Stellung des Methoxyls im Rhamnetin lässt sich nun folgender Schluss ziehen: Der Teil des Moleküls, welcher Protecatechusäure liefert, ist nicht methyliert und da ausserdem in dem Phloroglucinrest wegen der Kostanecki-

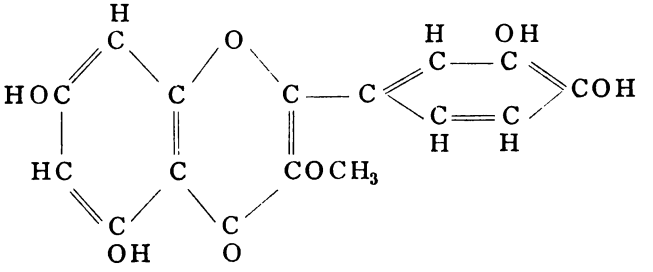
Dreher'schen Regel die Orthostellung zum Carbonyl freibleiben muss, so sind nur noch zwei Formeln möglich. Giebt man dem Quercetin die Formel



so kann das Rhamnetin nur entweder nach Schema I oder nach II konstituiert sein



I



II.

Das Rhamnetin reagiert, wie aus seiner Formel zu erwarten ist, mit Benzoylchlorid und Essigsäureanhydrid und giebt mit Brom Additionsprodukte.

Rhamnazinglykosid.[1])

Neben dem Xanthorhamnin kommt in den Gelbbeeren, den Früchten von *Rhamnus infectoria, R. tinctoria* u. a., noch ein zweites Glykosid vor, welches wohl nicht als solches isoliert ist, aber dessen Anwesenheit angenommen wird, weil dessen Spaltungsprodukt „Rhamnazin" leicht dargestellt werden kann. Das Rhamnazin scheint durch Fermentwirkung bei 30—40° in dem wässerigen Extrakt der Gelbbeeren aus seiner Verbindung mit Zucker abgespalten zu werden. Es wird erhalten durch Extraktion mit Toluol und krystallisiert in langen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 214—215°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{17}H_{14}O_7$ und es muss seinem ganzen Verhalten nach als ein Dimethyläther des Quercetins und als Monomethyläther des Rhamnetins aufgefasst werden. Mit Jodwasserstoffsäure entsteht unter Bildung von zwei Molekülen Jodmethyl Quercetin.

Das Rhamnazin giebt ein Dibromderivat, $C_{17}H_{12}O_7Br_2$, ein Triacetylderivat, $C_{17}H_{11}O_7(C_2H_3O)_3$, vom Schmelzpunkt 154—155°, und ein Tribenzoylderivat vom Schmelzpunkt 204—205°.

Bei der Fermentierung des wässerigen Auszuges der Gelbbeeren entstehen neben Rhamnazin und Rhamnetin nur Spuren Quercetin, woraus man schliessen kann, dass das Ferment hauptsächlich das Xanthorhamnin und das Rhamnazinglykosid zersetzt und nur wenig Einfluss auf das gleichfalls anwesende Glykosid des Quercetins ausübt.

Bei der Methylierung geht das Rhamnazin in Tetramethylquercetin über, woraus hervorgeht, dass es keine

[1]) Perkin und Geldard, Journ. of the Chem. Soc. 1895, 1, S. 496; Chem. News 71, S. 240.

Methoxylgruppe im Phloroglucinkern enthält, die zur Carbonylgruppe in Orthostellung steht. Durch Erhitzen mit Kalihydrat auf 200° wird das Rhamnazin zersetzt unter Bildung von Phloroglucin und Protocatechusäure. Unter dem Einfluss von alkoholischem Kali entsteht Vanillin, Vanillinsäure und ein nicht krystallinisches Phloroglucinderivat. Ein ähnliches Phloroglucinderivat und Vanillinsäure entstehen auch bei Oxydation durch Luftsauerstoff in alkalischer Lösung.

Freies Phloroglucin wird bei keiner von diesen Zersetzungen gebildet, woraus sich auf die Anwesenheit einer Methoxylgruppe im Phloroglucinreste schliessen lässt. Die Zusammensetzung kann man also durch eine der beiden für Rhamnetin als möglich angegebenen Formeln ausdrücken, wenn man sich eine der Hydroxylgruppen im Phloroglucinreste durch Methoxyl ersetzt denkt.

Das Rhamnazin hat nur schwaches Färbungsvermögen, muss jedoch als Farbstoff betrachtet werden.

Frangulin, [1])

$C_{21} H_{20} O_9$.

In den verschiedenen Teilen von *Rhamnus Frangula* L., *R. Cathartica* L. u. a. kommt ein gelber Farbstoff vor, der von verschiedenen Forschern untersucht worden ist und auch verschiedene Namen erhalten hat. Zur Zeit kann man annehmen, dass dieser Farbstoff aus zwei verschiedenen Körpern besteht, nämlich aus Frangulin und Frangulasäure (Aweng). Einige Analytiker scheinen anstatt der Glykoside die Spaltungsprodukte in Händen gehabt zu haben, und dadurch ist eine Verwirrung in der Litteratur eingetreten,

[1]) Faust, Ann. d. Chem. und Pharm. 165, S. 229; Binswanger, Ebenda 76, S. 356; Buchner, Ebenda 87, S. 218; Casselmann, Ebenda 104, S. 77; Hesse, Ebenda 117, S. 349; Phipson, C. rend. 47, S. 153; Keussler, Jahresber. für Pharmacogn. 1877, S. 161; Liebermann und Waldstein, Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 1775; Schwabe, Arch. d. Pharm. 1888, S. 569; Thorpe u. Robinson, Chem. News 61, S. 22, 64, S. 305; Tschirch, Ber. d. ph. Ges. 1898, S. 176.

die es schwer macht, die verschiedenen Mitteilungen auf ihren Wert zu prüfen.

Das Frangulin wurde zuerst von Binswanger aus der Stammrinde von *Rhamnus frangula* L. abgeschieden und von Faust als ein Glykosid erkannt.

Darstellung: Die Faulbaumrinde wird mit Alkohol von 90% extrahiert; von dem Auszug wird der Alkohol grösstenteils abdestilliert und alsdann weiter eingedampft. Das wässerige Extrakt wird mit Bleizucker versetzt und aus dem Filtrat das Frangulin mit Bleiessig niedergeschlagen. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit Alkohol in Alkohol suspendiert und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Man erhitzt dann zum Sieden, filtriert heiss und krystallisiert das beim Erkalten sich ausscheidende Frangulin aus heissem Alkohol um.

Schwabe verfuhr in folgender Weise: Die grobgepulverte Rinde wurde im Mohr'schen Extraktionsapparat vermittelst Aether vom Fett befreit, hierauf der Rückstand, nachdem der Aether vollends abgetrieben, mit 98% Alkohol extrahiert. Das dickliche alkoholische Extrakt wurde in dem mehrfachen Gewicht Wasser verteilt und in einzelnen Portionen mit Aether 10 bis 12 Mal ausgeschüttelt. Die vereinigten Ausschüttelungen wurden der Destillation unterworfen, wobei sich an den Wandungen des Kolbens festhaftend ein hellgelber Körper in dünner Schicht abschied. Zur vollständigen Abscheidung wurden die tief dunkel gefärbten konzentrierten Mutterlaugen 24 Stunden bei Seite gestellt und hierauf filtriert. Der auf dem Filter gebliebene Rückstand wurde mehrfach mit Alkohol und Aether ausgewaschen und schliesslich aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisiert. Die Mutterlauge enthält nun noch Emodin.

Frangulin krystallisiert in kleinen, citronengelben, mikroskopischen, beim langsamen Ausscheiden oft morgensternartig gruppierten Nädelchen, welche bei 228—230° schmelzen. In Wasser und kaltem Aether ist es unlöslich, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Von Al-

kalien wird Frangulin leicht, von kaltem Ammoniak nur langsam mit intensiv kirschroter Farbe gelöst. Durch verdünnte Säuren wird es wieder ausgefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter Farbe. Von den Metallsalzen entsteht nur mit basisch essigsaurem Blei in der alkoholischen Lösung des Frangulins eine unlösliche Verbindung, während mit den Metallhydroxyden schön gefärbte Lacke gebildet werden.

Erhitzt man Frangulin über seinen Schmelzpunkt, so entsteht ein morgenrotes, krystallinisches Sublimat, vermutlich von Emodin.

Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Frangulin unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser in Emodin und Rhamnose:

$$\underset{\text{Frangulin}}{C_{21}H_{20}O_9} + 2H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Emodin}}{C_{15}H_{10}O_5}$$

Emodin kommt auch im freien Zustande in der Frangularinde vor, sowie in der Cascararinde von *Rhamnus Purshiana* und kann daraus rein erhalten werden, wenn man die vom Frangulin abfiltrierte Mutterlauge nach Schwabe zur Trockne bringt, mit wenig Alkohol aufnimmt, im mehrfachen Gewicht Wasser verteilt und mit Aether nur einige Male ausschüttelt. Der Aetherrückstand wird alsdann wiederholt aus heissem Eisessig umkrystallisiert.

Reines Emodin (Frangulasäure Faust) erscheint als eine leichte, lockere, rote Krystallmasse, die aus wohlausgebildeten Nadeln besteht. Es schmilzt bei 254° und ist in heissem Alkohol, Aether und Eisessig reichlich löslich. Verdünnte Alkalien lösen das Emodin schon in der Kälte mit prachtvoller, dunkel kirschroter Farbe. Beim Verdunsten der wässerig — oder alkoholisch — alkalischen Lösungen bleibt eine schön dunkelrotgefärbte, lackartige, amorphe Masse zurück. Nach Erhitzen der in ätzkalihaltigem Alkohol gelösten Substanz im zugeschmolzenen Glasrohr auf 100°, krystallisiert nach 24stündigem Stehen des nicht geöffneten

Rohres das Kalisalz in schön ausgebildeten, zu Aggregaten vereinigten Nadeln aus. Mit den alkalischen Erden und mit einer Reihe von Metallsalzen entstehen rote bis braunrote Niederschläge. Emodin krystallisiert mit 1 Molekül Krystallwasser $C_{15}H_{10}O_5 + H_2O$.

Mit Brom entsteht ein Monobromemodin, $C_{15}H_9BrO_5$ und ein Dibromemodin, $C_{15}H_8Br_2O_5$. Ersteres schmilzt bei 272—274°, letzteres bei 246—248°. Mit Essigsäureanhydrid entstehen je nach der angewendeten Temperatur

Monoacetylemodin, $C_{15}H_9(C_2H_3O)O_5$ Schmelzp. 168—170°,
Diacetylemodin, $C_{15}H_8(C_2H_3O)_2O_5$ Schmelzp. 182—184°,
Triacetylemodin, $C_{15}H_7(C_2H_3O)_3O_5$ Schmelzp. 191—193°.

Das Emodin aus *Frangula* ist identisch mit dem Emodin aus Rhabarber, scheint aber verschieden zu sein vom Emodin aus Aloë, dessen Schmelzpunkt von Tschirch bei 216° gefunden wurde.

Emodin giebt die Bornträger'sche Reaktion. Wird die emodinhaltige wässerige Lösung mit Benzol ausgeschüttelt und schüttelt man nachher das Benzol mit 5 Proz. Ammoniak, so färbt letzteres sich kirschrot. Wie Tschirch nachgewiesen hat, ist diese Reaktion charakteristisch für alle Oxymethylanthrachinone. Sie entsteht auch mit Chrysophansäure (Dioxymethylanthrachinon), Aloëemodin (Trioxymethylanthrachinon), Morindon (Trioxymethylanthrachinon) und Aloëxanthin (Tetraoxymethylanthrachinon) und weiter mit allen Körpern, welche im Stande sind, leicht einen der genannten Körper abzuspalten oder durch Oxydation in denselben überzugehen, wie Frangulin, Chrysophan, Chrysarobin.

Frangulasäure.[1])

Die Frangulasäure ist das sogenannte primäre Glykosid der Faulbaumrinde, es ist auch in der Sagradarinde nachgewiesen worden.

[1]) Kubly, Pharm. Zeitschr. f. Russl. V, Heft 3; Aweng, Journ. d. Pharm. f. Els. Lothr. 1897, Nr. 8.

Darstellung: Aus dem eingeengten Dekokt der Frangularinde wurde mit Alkohol eine braune, krümelige Masse niedergeschlagen, welche über Schwefelsäure getrocknet, amorph und sehr hygroskopisch ist. Das so erhaltene Glykosid enthält noch ungefähr 6 % Calcium- und Magnesiumsalze, welche sich durch Dialyse teilweise entfernen lassen. Es ist die rohe Frangulasäure, welche ihrerseits wieder die Muttersubstanz der reinen Frangulasäure Kubly's ist. Wird nämlich diese Frangulasäure mit 5 Proz. Salzsäure erhitzt, so spaltet sie sich in Zucker und in ein rotbraunes Pulver. Letzteres ist die Frangulasäure Kubly's, wird aber von Aweng mit dem Namen Pseudofrangulin bezeichnet. Diese Spaltung wird hervorgerufen durch ein in der grünen Rinde anwesendes Ferment.

Der bei der Spaltung der Frangulasäure entstehende Zucker ist ein nicht reduzierender, nicht gährungsfähiger, nicht süss schmeckender, rechts drehender Körper, welcher mit Phenylhydrazin eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung giebt.

Pseudofrangulin.

Pseudofrangulin ist das glykosidische Spaltungsprodukt der Frangulasäure und ist identisch mit der Kubly'schen reinen Frangulasäure.

Zur Darstellung wird das Dekokt der Frangularinde unter Zusatz von Citronensäure auf dem Wasserbade zur Extraktdicke eingedampft und mit wenig Wasser wieder aufgenommen. Nach dem Erkalten wird das ausgeschiedene Glykosid abfiltriert, mittelst Aceton oder Benzol aufgenommen und bleibt nach Verdunsten dieser Lösungsmittel krystallisiert und aschefrei zurück.

Pseudofrangulin stellt ein braungelbes Pulver dar, unlöslich in Chloroform oder Benzol, löslich dagegen in Aethylalkohol, Methylalkohol und Aceton. Wird die konzentrierte

alkoholische Lösung mit Wasser verdünnt, so bleibt sie zunächst klar, nach und nach scheidet sich im Laufe einiger Tage das Pseudofrangulin als braungelbes, krystallinisches Pulver ab, welches zunächst über Schwefelsäure, dann bei 100° getrocknet, bei 198° C. schmilzt. Zwischen zwei Uhrgläsern vorsichtig erhitzt, liefert dasselbe ein krystallisiertes Sublimat, welches wahrscheinlich aus Pseudoemodin besteht. Es bleibt hierbei eine voluminöse, glänzende Kohle zurück. In Alkalikarbonat ist es schwer löslich, leicht dagegen mit prachtvoll roter Farbe in kaustischen Alkalien.

Bei der Hydrolyse spaltet sich das Pseudofrangulin in Zucker und Pseudoemodin, einen Körper, dessen Eigenschaften denen des Emodins ähnlich sind. Das Pseudoemodin bildet einen rotbraunen, in Wasser unlöslichen Körper, der unter teilweiser Verkohlung in gelben, zu Büscheln vereinigten, einen orangeroten Ton zeigenden Nadeln sublimiert. Es unterscheidet sich vom Emodin nur durch seine viel geringere Löslichkeit in den Lösungsmitteln des Emodins. Es löst sich sehr schwer in Aether, etwas besser, wenn auch langsam, in Benzol und Chloroform, sehr leicht dagegen in starkem Alkohol in Methylalkohol und in Aceton. Aus Chloroform scheidet es sich als ziegelrotes, aus Benzol als mehr gelbes Krystallpulver aus; beide, sowie das Sublimat, bei 100° getrocknet, schmelzen bei 245° C.

Zur Isolierung der Frangulasäure (primäres Glykosid), des Pseudofrangulins und des Chrysophans aus der Faulbaumrinde verfährt man wie folgt: Abgelagerte, gepulverte Rinde wird zuerst mit Aether erschöpft; die goldgelbe Lösung enthält neben wenig Emodin und Frangulin hauptsächlich Chrysophan, welches beim Verdunsten des Aethers zurückbleibt und durch Umkrystallisieren aus Benzol als gelbe, bei 162° C. schmelzende Krystalle erhalten wird. Die mit Aether erschöpfte Rinde wird nun getrocknet und mehrmals mit Wasser bei höchstens 50° C. ausgezogen, (bei 100° geht Pseudofrangulin mit in Lösung), bis die letzte Kolatur

fast farblos erscheint. Die vereinigten, filtrierten Kolaturen werden auf dem Wasserbade zur Sirupdicke eingedampft, worauf man die Frangulasäure mit viel 96 %igem Alkohol ausfällt. Will man aus dieser Kolatur direkt das Pseudofrangulin abscheiden, so wird dieselbe auf dem Wasserbade etwa zur Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten ein Strom Kohlensäure hindurchgeleitet. Es scheidet sich dann eine geringe Menge Chrysophan aus, welche wahrscheinlich an Basen gebunden war. Nach dem Absetzen wird filtriert und das Filtrat mit etwas Oxalsäure zum Kochen erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit besonders nach dem Erkalten trübt. Nach mehrtägigem Stehen wird filtriert. Das auf dem Filter zurückgebliebene Produkt besteht hauptsächlich aus Pseudofrangulin, enthält aber noch ziemlich viel Chrysophan, welches durch Abwaschen mit Aether entfernt werden kann. Der Umstand, dass hier nach der Hydrolyse wieder von neuem Chrysophan auftritt, macht es sehr wahrscheinlich, dass im wässerigen Extrakt neben Frangulasäure ein Glykosid vorhanden ist, welches bei der Hydrolyse Chrysophan abspaltet. Wird die mit Wasser erschöpfte Rinde alsdann mit 96 %igem Alkohol extrahiert, so erhält man das noch vorhandene Pseudofrangulin. Dasselbe scheidet sich als krystallinisches, braungelbes Pulver ab, wenn man den alkalischen Auszug unter Wasserzusatz abdestilliert und den wässerigen Destillationsrückstand einige Tage stehen lässt.

Wenn man die frische Rinde in gleicher Weise behandelt, so erhält man sehr wenig freies Chrysophan und Pseudofrangulin, dagegen viel Frangulasäure, es scheint somit beim Lagern eine Spaltung der Frangulasäure und des Chrysophanglykosids einzutreten.

Avornin.

Ein mit dem Namen Avornin bezeichnetes Glykosid wurde von Kubly in der Rinde von *Rhamnus frangula* L.

gefunden, nach Faust soll es wahrscheinlich nur unreines Frangulin sein.

Lokaïn,

$C_{42}H_{48}O_{27}$.

Das Glykosid Lokaïn,[1]) welches auch unter dem Namen Lokaonsäure beschrieben ist, stellt das färbende Prinzip eines aus China stammenden grünen Farbstoffs, Lo Kao dar. Dieser Farbstoff wird aus der Rinde von *Rhamnus utilis* und *Rh. chlorofora* hergestellt und besteht aus dem Thonerde- und Kalklack des Glykosids. Zur Darstellung wird das chinesische Grün mit einer konzentrierten Lösung von kohlensaurem Ammoniak wiederholt ausgezogen und das Filtrat mit etwa dem doppeltem Volum Alkohol von 90 % versetzt. Der hierbei entstandene Niederschlag wird mit 70 prozentigem Alkohol ausgewaschen und bildet nach dem Trocknen eine bronceglänzende Masse. Der so erhaltene Körper stellt das Ammoniaksalz des Lokaïns dar und kann durch wiederholte Reinigung in Form kleiner, bronceglänzender Krystalle erhalten werden. Durch Zusatz von Oxalsäure wird hieraus das freie Glykosid als eine pulverige blauschwarze Masse erhalten, die durch Druck Metallglanz annimmt. In Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist das Lokaïn unlöslich, in Ammoniak und Alkalien löst es sich mit rein blauer Farbe.

Das Lokaïn entspricht der Formel $C_{42}H_{48}O_{27}$; wird die derart zusammengesetzte Verbindung bei 120° C. getrocknet, so verliert sie ein Molekül Wasser, sie enthält also wahrscheinlich dieses Wassermolekül als Krystallwasser. Bei dieser Annahme verläuft die Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure, welche zweckmässig in einem Kohlensäurestrom vorgenommen wird, nach folgender Gleichung:

[1]) Cloëz u. Guignet, Ber. d. d. chem. Ges. 5, S. 388; C. rend. 74, S. 994; Löffler, Das Chinagrün, Weimar 1861; Bondot, Notice du vert de chine, Paris 1858; Kayser, Ber. d. d. chem. Ges. 18 (1885), S. 3417.

$$(C_{42}H_{46}O_{26} + H_2O) = C_6H_{12}O_6 + C_{36}H_{36}O_{21}$$
Lokaïn — Lokaose — Lokansäure.

Das Lokaïn zeigt stark sauren Charakter, mit Alkalien und Ammoniak giebt es Salze von der Zusammensetzung $C_{42}H_{46}K_2O_{27}$, $C_{42}H_{47}O_{27}NH_4$ und $C_{42}H_{46}O_{27}(NH_4)_2$. Letzere Ammoniakverbindung verliert schon bei 40° einen Teil ihres Ammoniaks und geht in die Verbindung $C_{42}H_{47}O_{27}NH_4$ über. Die Baryum- und Bleisalze entsprechen der Formel $C_{42}H_{46}BaO_{27}$, resp. $C_{42}H_{46}PbO_{27}$. Das Lokaïn ist somit eine zweibasische Säure.

Die blaue Farbe der alkalischen Lösungen des Lokaïns geht durch Reduktionsmittel, namentlich durch Schwefelwasserstoff in eine blutrote über, die dann aber an der Luft sehr bald zu reinem Grün wird. Der hierbei gebildete Zucker ist optisch inaktiv, er reduziert die alkalische Kupferlösung sofort in der Siedhitze und allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Der Reduktionswert der Lokaose ist fast genau nur die Hälfte des Reduktionswertes der Glukose. Die Lokansäure, auch Lokaëtin genannt, scheidet sich als eine grüne Masse ab, wird aber beim Wegwaschen der Schwefelsäure als ein violetter Körper erhalten. Die Lokansäure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform unlöslich, in Alkalien löst sie sich mit violettblauer, bei starker Verdünnung mit rosenroter Farbe, und mit Ammoniak giebt sie ein lösliches Salz der Zusammensetzung $C_{36}H_{35}O_{21}NH_4$. Mit Baryum- und Bleisalzen entstehen Verbindungen der Zusammensetzung, $C_{36}H_{31}BaO_{21}$, resp. $C_{36}H_{34}PbO_{21}$.

Die alkalischen Lösungen der Lokansäure verhalten sich gegenüber Reduktionsmitteln, namentlich Schwefelwasserstoff, ähnlich wie die des Lokaïns. Die violettblaue Farbe geht dabei in eine blutrote, an der Luft unbeständige Farbe über. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt die Lokansäure eine kirschrote Lösung, welche beim Eingiessen in Wasser einen braunroten flockigen Körper abscheidet. Dieser Körper stellt ein Anhydrid der Lokansäure dar von

der Zusammensetzung $C_{36}H_{26}O_{16}$ und lässt sich durch Lösen in Ammoniak und Wiederfällen mit Salzsäure rein erhalten. Mit 50prozentiger Kalilauge in der Siedhitze spaltet sich die Lokansäure in Phloroglucin und Delokansäure:

$$C_{36}H_{36}O_{21} = C_6H_6O_3 + 2C_{15}H_9O_6 + 6H_2O$$
Phloroglucin Delokansäure.

Die Delokansäure ist eine amorphe, in siedendem Alkohol lösliche Verbindung, welche mit Alkalien kirschbraune Lösungen giebt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure entsteht aus der Lokansäure u. a. Nitrophloroglucin. Die bei 100° getrocknete Lokansäure verliert beim Erhitzen auf 120° noch ein Molekül Wasser, ohne das eine Zersetzung eintritt.

Vitaceae.

Rebenfarbstoff-Glykosid.[1]

Die herbstlichen Blätter von *Vitis vinifera* enthalten eine ziemlich grosse Menge eines gelben Farbstoffes, welcher in Gestalt eines Glykosids vorkommt. Zur Darstellung des Glykosids wird das wässerige Dekokt der getrockneten und fein zerriebenen Blätter mit Bleizucker versetzt. Die gebildete Fällung wird abfiltriert, gewaschen und mittelst Schwefelwasserstoffs zersetzt. Das Glykosid wird mit dem Schwefelblei niedergerissen und kann daraus durch siedenden Alkohol extrahiert werden. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Glykosid, durch Schwefel verunreinigt. Letzterer wird durch Schwefelkohlenstoff entfernt, wobei das Glykosid als ein braungelber, undeutlich krystallinischer Körper zurückbleibt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Glykosid gespalten in Glu-

[1] Schunck, Knecht und Marchlewski, Ber. d. d. chem. Ges. 27 (1894), S. 487.

kose und einen Farbstoff. Gereinigt stellt letzterer ein rotbraunes, amorphes Pulver dar, welches schwer in Wasser, leichter in Alkohol löslich ist. Die Löslichkeit in Wasser wird durch die Anwesenheit von organischen Säuren erhöht. In Aether ist der Farbstoff schwer löslich; Alkalien lösen ihn mit brauner Farbe auf.

Ob die grünen Rebenblätter den Farbstoff ebenfalls enthalten, ist noch unentschieden.

Tiliaceae.

In der Familie der Tiliaceae kennen wir nur das Glykosid Tiliacin,[1]) welches in der Linde vorkommt. Das Tiliacin zerfällt bei der Spaltung in Zucker und Tiliacetin, während letzteres Spaltungsprodukt für sich wieder gespalten werden kann unter Bildung von Anissäure und anderen, nicht näher untersuchte Produkten.

Malvaceae.

Gossypiumglykosid.

Die Blüten von *Gossypium herbaceum* enthalten in Gestalt eines Glykosides einen Farbstoff, Gossypetin [2]) Das Glykosid selber wurde nicht isoliert. Für die Darstellung des Spaltungsproduktes wurde folgendes Verfahren angewendet: Die Blüten wurden mit siedendem Alkohol extrahiert, das bis auf ein kleines Volumen eingeengte Extrakt wurde mit Wasser gemischt und zur Entfernung von Chlorophyll und Fett mit Aether geschüttelt. Die wässerige Flüssigkeit, welche das Glykosid enthält, wird mit Schwefelsäure versetzt und während einer halben Stunde bis auf den Siede-

[1]) Latschinow, Sitz.-Ber. des VIII. Congr. russischer Naturf. und Aerzte in St. Petersburg. Chem. Z. 1890 (9), S. 126.

[2]) Perkin, Journ. Chem. Society. Aug. 1899, S. 825.

punkt erwärmt. Beim Erkalten scheidet sich das Gossypetin aus, welches nach dem Trocknen gereinigt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden kann. Es bildet glänzende, gelbe, dem Quercetin ähnliche Krystallnadeln, welche ziemlich leicht in Alkohol, kaum aber in Wasser löslich sind. In Alkalien löst sich das Gossypetin mit orangeroter Farbe, welche beim Schütteln und Verdünnen mit Wasser in grün übergeht und zuletzt dunkelbraun wird. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{12}O_8$; Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. Alkoholische Bleiacetatlösung giebt in der Kälte einen dunkelroten Niederschlag, welcher beim Kochen braun gefärbt wird. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Gossypetin mit orangeroter Farbe. Wird Gossypetin in kochender Essigsäure suspendiert, so entsteht auf Zusatz von Schwefelsäure eine orangefarbene Flüssigkeit, aus welcher sich allmählich Krystalle einer Verbindung $C_{16}H_{12}O_8H_2SO_4$ absetzen. Diese Krystalle werden durch Wasser wieder in Gossypetin und Schwefelsäure zerlegt. Mit Salzsäure entsteht in gleicher Weise eine in orangefarbigen Nadeln krystallisierende Verbindung, welche sich schon bei 100° zersetzt, während die Verbindung mit Jodwasserstoffsäure, $C_{16}H_{12}O_8HJ$, resistenter ist. Mit Kaliumacetat in siedender, alkoholischer Lösung entsteht eine Kaliumverbindung, $C_{16}H_{11}O_8K$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Hexacetylgossypetin, $C_{16}H_6O_5(C_2H_3O)_6$, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 222—224° krystallierend. In der Kalischmelze entsteht Phloroglucin und Protocatechusäure. Das Gossypetin gehört zu der Gruppe der quercetinartigen Körper, ist jedoch mit keinem der bekannten Farbstoffe identisch.

Theaceae.

Assamin,[1])

$C_{18}H_{28}O_{10}$.

In den Samen der *Thea chinensis*, var. *assamica* finden sich zwei verschiedene Glykoside mit saponinartigen Eigenschaften vor, welche die Namen Assamin und Assamsäure erhielten. (Lewin spricht von Assamin in *Camellia theifera* Griff.) Man erhält die beiden Glykoside nach der von Kobert für die Darstellung von Saponinsubstanzen gegebene Methode. Das Assamin stellt ein amorphes, nur wenig gefärbtes Pulver dar, welches mit Wasser eine sehr schwach sauer reagierende und beim Schütteln stark schäumende Lösung giebt. Die sauere Reaktion ist so schwach, dass nur eine nur wenig gefärbte Lösung von Phenolphthaleinkalium entfärbt wird. Durch Bleizucker wird das Assamin im Gegensatz zu Assamsäure nicht gefällt. Das Assamin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, welche bald in rot übergeht und dann vom Rande aus blauviolett wird. Rauchende Salpetersäure löst das Assamin mit gelber Farbe, auf Zusatz von doppeltchromsaurem Kali geht die Farbe in Grün über. Im Anschluss an die von Kobert gegebene Reihe-Formel für Saponinsubstanzen $C_nH_{2n-8}O_{10}$ leitet Boorsma aus seinen Analysen für Assamin die Formel $C_{15}H_{25}O_{10}$ ab. Beim Kochen mit verdünnter Säure entsteht Zucker und Sapogenin. Letzteres soll jedoch aus zwei verschiedenen Körpern bestehen, von denen das A-Sapogenin in Chloroform löslich und B-Sapogenin in Chloroform unlöslich ist. Die Summe der Mengen der bei der Spaltung erhaltenen Produkte, Glukose Sapogenin, wurde nie höher als 88,11 % des angewandten Glykosids gefunden. Anscheinend entsteht bei der Spaltung

[1]) W. G. Boorsma, Inaug. Dissert. Utrecht 1891. Nederl. Tydschr. v. Pharm. Chem. Toxic. 1891, S. 250.

noch ein drittes, wahrscheinlich flüchtiges Produkt. Sapogenin bildet ein fast farbloses, amorphes Pulver, welches in Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist und sich durch Chloroform in die beiden oben angedeuteten Körper A- und B-Sapogenin trennen lässt.

Assamsäure.

Dieser Körper ist das zweite Glykosid aus den Samen der *Thea chinensis* var. *assamica.* Es stellt ein hellbraunes, amorphes Pulver dar, dessen wässerige Lösung beim Schütteln stark schäumt und sauer reagiert. Durch Bleizucker wird die Assaminsäure aus ihren Lösungen gefällt.

Camellin

soll ein Glykosid sein, welches in den Samen der *Camellia japonica*[1]) vorkommt. Für seine Zusammensetzung wird die Formel $C_{53}H_{84}O_{19}$ gegeben. Es ist in kaltem Wasser fast garnicht löslich, wohl aber in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet es sich in einen unbekannten Körper und Zucker. Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure färbt es sich schön rot.

Dipterocarpaceae.

Macleyin.[2])

Aus den aus Neu-Guinea kommenden Nüssen von *Illipe mac Clayana,* welche die Samen einer grossen fleischigen Frucht bilden, kann ein Glykosid, das Macleyin, isoliert werden. Dasselbe ist krystallinisch, zerfliesst an der Luft zu einem hellen Sirup, löst sich kaum in Aether und Chloroform, schwer in Alkohol und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung $C_{17}H_{32}O_{10}$.

[1]) Katzujama, Arch. d. Pharm. (3) 13, S. 334.

[2]) Pharm. Zeit. 23. Dec. 1896.

Durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung unter Bildung von Glukose und Maclejetin, welches harzartig ist und bei 209—210° schmilzt.

Cistaceae.

Helianthemum-Glykosid.

Crutcher[1]) erhielt durch Ausschütteln mit Benzol aus einem wässerigen Auszuge des alkoholischen Extraktes von *Helianthemum annuum* ein in feinen Nadeln krystallisierendes Glykosid, welches nicht weiter untersucht wurde.

Violaquercitrin.[2])

Dieses Glykosid, aus *Viola tricolor*, var. *arvensis* und var. *vulgaris* stimmt in fast allen Eigenschaften mit dem Sophorin überein, ist davon aber verschieden in seinen Lösungsverhältnissen, in der Menge des bei der Spaltung freiwerdenden Zuckers und in der Krystallform des letzteren. Es scheint auch in *Jonidium suffruticosum* vorzukommen. Das Violaquercitrin wird durch Ausziehen des getrockneten und feingehackten Krautes mit kaltem, 96 %tigem Alkohol gewonnen. Der Alkohol wird abdestilliert und der Rückstand mit Wasser erschöpft. Beim Ausschütteln mit Benzol scheidet sich das Glykosid als hellgelbe Masse aus, welche durch Umkrystallisieren aus kochendem Wasser gereinigt werden kann. Da das Glykosid sich aus Wasser in sehr voluminösen Flocken abscheidet, empfiehlt es sich die Filtration mit Hilfe eines Saugfilters und das Trocknen auf Thonplatten vorzunehmen. Das Violaquercitrin bildet feine,

[1]) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 60, S. 390. Ref. Arch. d. Pharm. 1888, S. 1046.

[2]) Mandelin, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1883, S. 329; R. Wachs, Vergl. Unters. des Quercitrins. Inaug. Diss. Jurjew 1893.

nadelförmige, geschmacklose und geruchlose Krystalle von der gleichen Zusammensetzung wie Sophorin, $C_{27}H_{30}O_{16}$. Für die prozentische Zusammensetzung würde die Formel $C_{42}H_{50}O_{25}$ am nächsten liegen, obige Formel wird aber doch bevorzugt, weil das Violaquercitrin ungemein hygroskopisch ist, also vor der Analyse wahrscheinlich Wasser absorbiert hatte. Bei der Spaltung mit verdünnten Säuren liefert das Glykosid 55,78 % Zucker und 51,86 % Violaquercetin. Die Spaltung kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Violaquercitrin}}{C_{27}H_{30}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Violaquercetin}}{C_{15}H_{10}O_7}$$

Das Violaquercetin besitzt dieselben Eigenschaften wie Quercetin und Sophoretin. Der Violaquercitrinzucker krystallisiert monoklin in dicktafeligen Säulen. Der Schmelzpunkt des Zuckers liegt bei 90,27 ° (Korr.). Das Zuckergemisch erwies sich als gährungsfähig, nicht aber die erhaltenen Krystalle; hieraus schliesst Wachs, dass neben Isodulcit noch eine gährungsfähige Glykose anwesend ist.

Caricaceae.

Carposid[1])

ist ein Glykosid, welches aus den Blättern von *Carica Papaya* erhalten werden kann, wenn man den wässerigen Auszug mit Bleiessig ausfällt und den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die wässerige Lösung, welche nach Zersetzung des Bleiniederschlages bleibt, wird zur Extraktdicke eingedampft und in Alkohol gelöst, worauf man durch Zusatz von Aether das Glykosid fällt. Es bildet feine, weisse Krystallnadeln, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether lösen und sehr hygroskopisch sind.

[1]) van Rijn, Arch. d. Pharm. 1897.

Die wässerige Lösung reduziert erst nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure die Fehling'sche Lösung.

Datiscaceae.

Datiscin,

$C_{21} H_{24} O_{11}$.

Datiscin[1]) ist die glykosidische Muttersubstanz des gelben Farbstoffes des Krautes und der Wurzel von *Datisca cannabina.* Zur Darstellung wird der alkoholische Auszug der Wurzel konzentriert und das Extrakt mit kochendem Wasser erschöpft. Beim Stehen dieser wässerigen Lösung scheidet sich das Datiscin halb krystallinisch, mehr oder weniger gefärbt ab. Dieses Rohdatiscin wird in Wasser gelöst, die Lösung mit kleinen Quantitäten essigsaurem Blei versetzt, zur Entfernung des Harzes alsdann konzentriert und behufs Abscheidung des Datiscins zum Erkalten bei Seite gestellt. Das Datiscin wird aus Wasser umkrystallisiert und so in Form farbloser, seidenglänzenden Nadeln oder Blättchen von neutraler Reaktion und stark bitterem Geschmack erhalten. Das reine Datiscin schmilzt bei 190°, ist nicht unzersetzt flüchtig, löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, schwer in Aether und sehr leicht in heissem Alkohol. In Alkalien und in Lösungen der alkalischen Erden löst es sich mit tiefgelber Farbe, die auf Zusatz von Säuren wieder verschwindet. Mit Bleiessig und mit Zinnchlorür entstehen hellgelbe, mit Kupfersalzen grünliche und mit Eisenchlorid dunkelbraungrüne Niederschläge. Salpetersäure bildet Oxalsäure und Pikrinsäure und in der Kalischmelze entsteht Salicylsäure. Das lufttrockene Datiscin enthält zwei Moleküle Krystallwasser, während das bei 130°

[1]) Braconnot, Ann. d. Chem. u. Phys. (2) 3, S. 277; Stenhouse, Ann. d. Chem. u. Pharm. 98, S. 166; Schunk u. Marchlewski, Ebenda 277, S. 261; 278, S. 346.

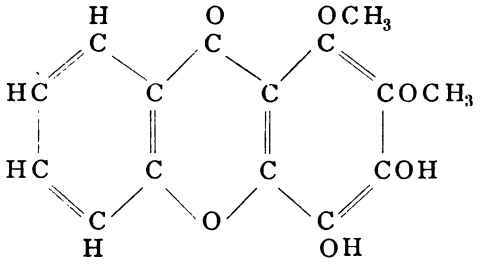
getrocknete immer noch ein Molekül Krystallwasser enthält; es entspricht der Formel $C_{21}H_{24}O_{11} + H_2O$. Durch Wärme, verdünnte Säuren sowie durch kochende Alkalien wird das Datiscin in Datiscetin und Rhamnose gespalten:

$$\underset{\text{Datiscin}}{C_{21}H_{24}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{C_6H_{14}O_6} + \underset{\text{Datiscetin.}}{C_{15}H_{12}O_6}$$

Datiscetin, $C_{15}H_{12}O_6$, entsteht aus Datiscin, wenn man letzteres in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte löst, nach zweistündigem Stehen diese Lösung in Wasser ausgiesst und sodann zwei Stunden kocht. Nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bildet das Datiscetin schöne, hellgelbe Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, wobei eine prachtvolle blaue Fluorescenz zu Tage tritt. Datiscetin schmilzt bei 237°, ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

Mit Essigsäureanhydrid und mit Jodmethyl konnten keine krystallisierten Produkte erhalten werden. Das Bleisalz entspricht der Formel $C_{15}H_{10}PbO_6$, woraus sich auf die Anwesenheit von zwei HO-Gruppen schliessen lässt. In der Kalischmelze entsteht Salicylsäure, bei Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure wird Pikrinsäure, mit verdünnter Salpetersäure Nitrosalicylsäure gebildet. Die hier gebildete Nitrosalicylsäure ist $C_6H_4(\underset{1}{NO_2})(\underset{4}{OH})(\underset{5}{COOH})$. Bei der Bromierung entsteht Bromdatiscin und nebenbei beim Umkrystallisieren Salicylsäure oder Bromsalicylsäure. Bei der Einwirkung von überschüssigem Brom wurde neben Bromanil und Tribromphenol Tetrabrombenzochinon, $C_6Br_4O_2$, erhalten. Da aus Salicylsäure mit Brom sehr leicht Bromanil gebildet wird, muss man sich den Vorgang so denken, dass, wie oben schon nachgewiesen, erst aus Datiscetin Bromsalicylsäure oder Salicylsäure entsteht und daraus weiter Bromanil und Tribromphenol. Hieraus lässt sich ableiten, dass das Datiscetin wahrscheinlich ein Abkömmling

des Carbonyldiphenylenoxyds und nach folgender Formel konstituiert ist



Datiscetin.

Die Wahrscheinlichkeit einer solchen Formel wird durch folgende Momente erbracht: 1. Datiscetin muss bei entsprechender Behandlung die Basis der Xanthonderivate liefern, nämlich das Methylendiphenylenoxyd. Bei der Ausführung dieses Versuches konnte nur sehr schwach die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines derartigen Produktes nachgewiesen werden. 2. Im Datiscetin muss der Nachweis von Methoxylgruppen experimentell gelingen. Dies ist thatsächlich der Fall. 3. Durch Entmethylierung des Datiscetins wurde ein Tetraoxyxanthon vom Schmelzpunkt 260° erhalten. Die Eigenschaften des Datiscetins stehen mit der oben befürworteten Formel gut im Einklang; die Eigenschaft, in schwefelsäurer Lösung zu fluoreszieren, teilt es mit vielen Xanthonderivaten.

Thymelaeaceae.

Daphnin,

$C_{15}H_{16}O_9$.

Dieses Glykosid[1]) kommt vor in der Rinde und in den Blüthen von *Daphne Mezereum* L. und in der Rinde von *Daphne alpina* L.; es ist isomer mit Aesculin.

[1]) Gmelin u. Baer, Schweigg. Journ. 35, S. 1; Vauquelin, Ann. d. Chim. 84, S. 174; Zwenger, Ann. der Chem. u. Pharm. 115, S. 1; Rochleder, Journ.

Darstellung: Das alkoholische Extrakt der Rinde wird so lange erwärmt, bis aller Alkohol verdunstet ist, dann mit Wasser ausgekocht, worauf man die wässerige Lösung mit Bleizucker ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig kocht. Der zuletzt entstandene Niederschlag wird in der Wärme mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat zum Sirup verdunstet und zur Krystallisation des Daphnins hingestellt. Das Rohdaphnin wird mit kaltem Wasser gewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Das Daphnin krystallisiert in farblosen Prismen oder Nadeln, welche bei 100° wasserfrei werden, unter teilweiser Zersetzung bei etwa 200° schmelzen und über dieser Temperatur sublimieren. Das Glykosid löst sich wenig in kaltem Wasser, etwas besser in kaltem Alkohol, leicht in heissem Wasser und sehr leicht in heissem Alkohol. In Aether ist es unlöslich. Die wässerige Lösung schmeckt adstringierend bitter und reagiert, wenn sie nicht zu verdünnt ist, sauer. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sich das Daphnin mit goldgelber Farbe; die konzentrierte wässerige Lösung wird durch neutrales Eisenchlorid bläulich gefärbt. Durch neutrales Bleiacetat wird das Daphnin nicht gefällt, während basisches Bleiacetat in der Kälte eine gelbe Lösung und beim Kochen einen gelblichen Niederschlag giebt. Sowohl die ammoniakalische Silberlösung wie die Fehling'sche Lösung werden in der Siedhitze reduziert, letztere jedoch viel langsamer als erstere. Bei der trocknen Destillation giebt Daphnin Umbelliferon. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Glukose und Daphnetin:

$$\underset{\text{Daphnin}}{C_{15}H_{16}O_9} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Daphnetin.}}{C_9H_6O_4}$$

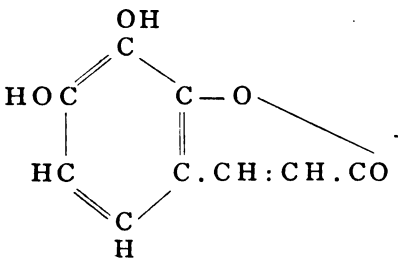
---

pr. Chem. 90, S. 442, Wiener akad. Ber. 48, S. 236; Stünkel, Ber. d. d. chem. Ges., 1879, S. 109; Pechmann, Ebenda, 1884, S. 929; Will u. Jung, Ebenda, 1884, S. 1081; Will und Albrecht, Ebenda, 1884, S. 2098; Gattermann und Köbner, Ebenda, 32 (1899), S. 287.

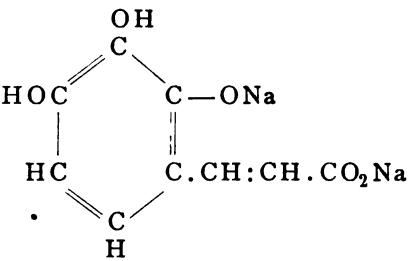
Daphnetin, $C_9H_6O_4$, ist sehr schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in heissem Alkohol, kaum aber in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Es bildet hellgelbe, stark lichtbrechende Prismen, welche bei 253—256°, unter teilweiser Zersetzung schmelzen, aber schon unter dieser Temperatur zu sublimieren beginnen. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sich das Daphnetin mit rotgelber Farbe, diese Lösungen zeigen aber nicht wie die alkalischen Lösungen des isomeren Aesculetins eine Fluorescenz. Sie zersetzen sich an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff. In konzentrierter Schwefelsäure und Salzsäure löst sich Daphnetin in der Kälte ohne Zersetzung und kann aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt werden. Beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100° entstehen amorphe Zersetzungsprodukte. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit intensiv roter Farbe. Bleiacetat, sowie Calcium- und Baryumhydroxyd geben mit dem Daphnetin unlösliche Verbindungen, während Eisenoxydsalze die wässerige Lösung grün und auf Zusatz von Sodalösung rot färben. Die alkalische Kupferlösung sowie Silbernitrat werden durch Daphnetin schnell reduziert. Mit Essigsäureanhydrid und mit Benzoylchlorid entstehen diacylierte Produkte. Diacetyldaphnetin, $C_9H_4O_4(OC_2H_3)_2$ schmilzt bei 129°; Dibenzoyldaphnetin, $C_9H_4(OC_7H_5)_2$, bei 152°. Durch Bromieren des ersteren entsteht Dibromdiacetyldaphnetindibromid. Mit Aethyljodid entsteht Monoäthyldaphnetin vom Schmelzpunkt 155° und Diäthyldaphnetin vom Schmelzpunkt 72°. Letzteres Produkt giebt mit Brom Monobromdiäthyldaphnetin, aus welchem beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Diäthyldaphnetinsäure, $C_{13}H_{14}O_5$ entsteht.

Triäthyldaphnetinsäure wird in Form ihres Aethylesters gebildet, wenn man ein Molekül Diäthyldaphnetin mit zwei Molekül Natriumhydroxyd zur Trockne eindampft und den Rückstand mit Aethyljodid und etwas Alkohol auf 100° erhitzt. Durch Verseifung wird hieraus die freie Säure

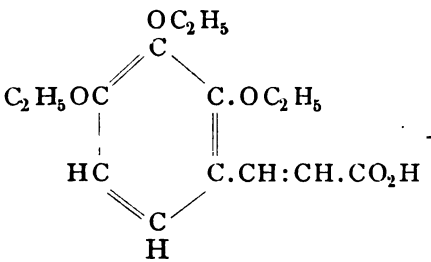
$C_6H_2(OC_2H_5)_3CH:CH.CO_2H$ gebildet. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird die Triäthyldaphnetinsäure in Triäthoxyphenylpropionsäure $C_6H_2(OC_2H_5)_3CH_2.CH_2CO_2H$ und durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Triäthoxybenzaldehyd und Triäthoxybenzoësäure übergeführt. Diese Triäthoxybenzoësäure ist identisch mit der triäthylierten Pyrogallolcarbonsäure. Die beim Zusammenschmelzen mit Natriumhydroxyd aus Diäthyldaphnetin gebildete Verbindung ist diäthoxycumarinsaures Natrium. Nach den verschiedenen Reaktionen lässt sich das Daphnetin als ein Dioxycumarin erkennen.



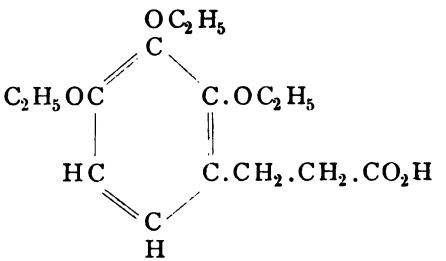
Daphnetin



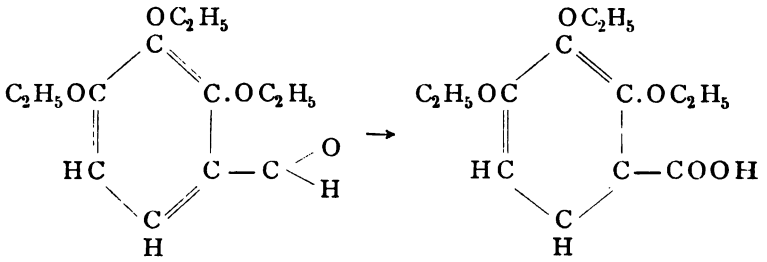
Diäthoxycumarinsaures Natrium.



Triäthyldaphnetinsäure



Triäthoxyphenylpropionsäure.



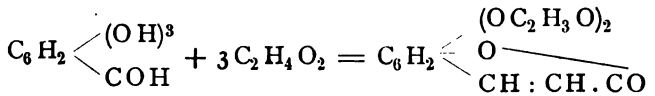
Triäthoxybenzaldehyd Triäthoxybenzoësäure.

Diese Annahmen finden eine weitere Bestätigung in den beiden Synthesen des Daphnetins. Zuerst wurde das Daphnetin synthetisch dargestellt durch Kondensation von Aepfelsäure mit Pyrogallol analog wie die Synthese des Umbelliferons aus Aepfelsäure und Resorcin.

$$C_6H_3(OH)_3 + C_4H_6O_5 = C_9H_6O_4 + CH_2O_2 + 2H_2O$$

Pyrogallol Aepfelsäure Daphnetin.

In letzterer Zeit gelang die Darstellung des Daphnetins mittelst der Perkin'schen Synthese aus Pyrogallolaldehyd unter Anwendung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat:



Pyrogallolaldehyd Diacetyldaphnetin.

Durch Verseifung wird alsdann aus dem Acetylderivat das Daphnetin erhalten.

Lythraceae.

In den Blättern von *Lawsonia inermis* L., einer zu den Lythraceae gehörigen Pflanze, kommt ein Gerbstoff mit glykosidischem Charakter, Hennotanninsäure,[1]) vor.

Punicaceae.

Gerbsäuren der *Punica Granatum.*[1])

In den verschiedenen Teilen des Granatapfelbaumes kommen Gerbsäuren vor, welche sich gewissen Reagentien und Lösungsmitteln gegenüber verschieden verhalten. Bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie alle Glukose, Ellagsäure und Gallussäure. Die verschiedenen Gerbsäuren wurden von einander durch faktionierte Präcipitation mit Bleiacetat, Chlornatrium oder Alkohol getrennt.

Die Granatfruchtschalen lieferten sieben verschiedene Fraktionen: 1. $C_{54}H_{48}O_{34}$ (C. 52,57 %, H. 3,73 %) in Wasser klar löslich. 2. $C_{54}H_{52}O_{36}$ (C. 50,91 %, H. 3,46 %), löslich in Wasser und in 13 proz. Chlornatriumlösung. 3. $C_{54}H_{42}O_{35}$ (C. 51,95 %, H. 3,46 %), löslich in kaltem Wasser, nur unvollkommen in 13prozentiger Chlornatriumlösung. Diese Fraktion wird durch Leim gefällt; mit Kupfersulfat entsteht ein hellgelbgrüner, mit Brechweinstein ein hellgelber, mit Kupferacetat ein rotbrauner, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul ein hellgelber, mit Eisensalzen ein blauschwarzer und mit Bleiacetat ein gelber Niederschlag. Kalkwasser fällt anfangs hellgelb, dann schmutzig grün, beim Schütteln intensiv grün, im Ueberschuss rotbraun. Vanadinsaures Ammon bewirkt eine schön blaugrüne Färbung, welche auf Zusatz von Soda hellbraun wird. Silberlösung wird in der Kälte erst bei längerem Stehen, rascher aber beim Erwärmen reduziert. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine dunkelgelbe Lösung. Wird die wässerige Lösung mit Cyankalium anhaltend geschüttelt, so erhält man eine johannisbeerrote Lösung, welche beim Stehen wieder heller wird. 4. $C_{54}H_{42}O_{35}$ (C. 51,88 %, H. 3,41 %), löst sich klar in Wasser, trübe in 13prozentiger Chlornatriumlösung. 5. $C_{54}H_{44}O_{36}$ (C. 51,44 %,

[1]) Gehe & Co., Handelsbericht Sept. 1896, S. 8.

[2]) Fridolin, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1884, S, 513.

H. 3,44 %), löst sich klar in Wasser und in Chlornatriumlösung. Bei der Spaltung gab diese Fraktion 66,15 % Ellagsäure, 3,32 % Gallussäure und 5,6 % Glukose. 6. $C_{54}H_{44}O_{36}$ (C. 51,45 %, H. 3,42 %), löslich wie 5. Im übrigen sind die Reaktionen wie bei 3, allein die Gerbsäuren 5 und 6 geben mit Kupfersulfat zunächst nur eine schwache Trübung, erst beim Stehen bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag. 7. $C_{54}H_{46}O_{37}$ (C. 50,46 %, H. 3,58 %), löst sich in Wasser wie in konzentrierter Chlornatriumlösung. Bei der Spaltung gab die Fraktion 53,75 % Ellagsäure, 1,91 % Gallussäure und 4,4 % Glukose. Kupfersulfat fällt zunächst nicht, erst beim Stehen trübt sich die Lösung unter Bildung eines hellgrünen Niederschlages; beim Erwärmen der Lösung tritt der Niederschlag sogleich auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst diese Gerbsäure hellgelb. Vanadinsaures Ammon färbt eine wässerige Lösung blaugrün, nach Zusatz von Soda braungelb; letztere Farbe geht schnell in eine hellgrüne, dann gelbgrüne über. In den übrigen Reaktionen stimmt diese Gerbsäure mit den vorhergehenden überein.

Die Granatzweigrinde lieferte fünf verschiedene Fraktionen: 1. $C_{54}H_{40}O_{34}$ (C. 52,44 %, H. 3,36 %), klar löslich in kaltem Wasser, unvollkommen in 13prozentiger Chlornatriumlösung. 2. $C_{54}H_{40}O_{36}$ (C. 51,21 %, H. 3,21 %), löslich in Wasser und in 13prozentiger Chlornatriumlösung. 3., 4. und 5. $C_{54}H_{42}O_{37}$ (C. 50,9 %, H. 3,37 %) lösen sich alle in Wasser und auch in konzentrierter Chlornatriumlösung. In den Reaktionen unterscheiden sich die Gerbsäuren der Granatzweigrinde nicht von denen der Granatfruchtschalen.

Auch aus der Granatwurzelrinde wurden fünf Fraktionen erhalten: 1. $C_{54}H_{42}O_{33}$ (C. 53,23 %, H. 3,46 %), löst sich trübe in kaltem Wasser, klar in heissem Wasser auf. 2. $C_{54}H_{34}O_{35}$ (C. 52,08 %, H. 3,14 %), löst sich klar in kaltem Wasser, trübe in 13prozentiger Chlornatriumlösung. 3. und 4. $C_{54}H_{40}O_{36}$ (C. 51,1 %, H. 3,1 %) lösen sich in 13prozentiger Chlornatriumlösung klar auf. 5. $C_{54}H_{42}O_{37}$ (C. 50,79 % H. 3,23 %) löst sich auch in konzentrierter Chlornatrium-

lösung klar auf. In ihrem Verhalten gegenüber verschiedenen Reagentien stimmen diese Gerbsäuren im Wesentlichen mit den aus den Granatfruchtschalen gewonnenen Gerbsäuren überein.

Combretaceae.

Gerbsäuren der *Terminalia chebula.*

Fridolin[1]) hat aus *Terminalia chebula* durch fraktionierte Präcipitation des Auszuges mit Bleiacetat, Chlornatrium oder Alkohol verschiedene Gerbsäuren mit glykosidischen Eigenschaften erhalten, für welche er auf Grund der prozentischen Zusammensetzung folgende Formeln giebt:

1. $C_{54}H_{46}O_{34}$ Proz. Zus. C. = 52,34 % H. = 3,85 %
2. $C_{54}H_{46}O_{34}$ „ „ C. = 52,43 % H. = 3,88 %
3. $C_{54}H_{48}O_{35}$ „ „ C. = 51,83 % H. = 3,93 %
4. $C_{54}H_{48}O_{35}$ „ „ C. = 51,58 % H. = 3,91 %
5. $C_{54}H_{48}O_{35}$ „ „ C. = 51,66 % H. = 3,89 %.

Mit Ausnahme der Gerbsäuren 1. und 2. sind alle in kaltem Wasser klar löslich, während 4. und 5. sich ausserdem in 13 prozentiger Chlornatriumlösung lösen. Die wässerigen Lösungen fällen Leim, Brechweinstein, Alkaloide, Kupfersulfat, Bleiacetat und Eisenchlorid. Kalkwasser bringt blaue, Barytwasser mehr blaugrüne Niederschläge hervor. Wird die wässerige Gerbsäurelösung mit Cyankalium versetzt und anhaltend geschüttelt, so erhält man eine himbeerrote Flüssigkeit, die beim Stehen hellrot, bei abermaligen Schütteln wieder dunkler wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Gerbsäuren mit gelbbrauner Farbe. Bei der Spaltung mit verdünnter, $1^1/_2$ prozentiger Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre bei 100° C. geben die Gerbsäuren neben Glukose zum grössten

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1884, Nr. 34.

Teil Gallussäure, während Ellagsäure in geringer Menge auftritt.

Myrtaceae.

Myrticolorin,

$C_{27}H_{28}O_{16}$.

Myrticolorin[1]) ist der glykosidische Farbstoff aus *Eucalyptus macrorhyncha*; in den Blättern kommt es bis zu 10 % vor. Zur Darstellung werden die getrockneten Blätter mit Wasser ausgekocht, worauf man die konzentrierte Lösung zur Krystallisation hinstellt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Myrticolorin wird im Soxhlet's Apparat durch Aether vom Fett, Chlorophyll u. s. w. befreit, und das trockne Glykosid aus siedendem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet eine gelbe, krystallinische Masse, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem ziemlich leicht löslich ist. In Alkalien löst es sich mit orangeroter Farbe und die wässerigen Lösungen geben mit Bleiacetat eine gelbe, mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Farbe. Es schmilzt bei 185° zu einer dicken, braungefärbten Masse. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{27}H_{28}O_{16}$. Beim Erhitzen mit Kalilauge bei 180—200° entsteht aus dem Myrticolorin Protocatechusäure und Phloroglucin. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Quercetin und einen Zucker, wahrscheinlich Galaktose, gespalten:

$$\underset{\text{Myrticolorin}}{C_{27}H_{28}O_{16}} + 3H_2O = \underset{\text{Quercetin.}}{C_{15}H_{10}O_7} + 2C_6H_{12}O_6$$

Die Beziehung des Myrticolorins zu den Glykosiden Osyritrin und Viola-Quercitrin deutet Smith durch folgende beiden Spaltungsgleichungen an:

$$\underset{\text{Violaquercitrin}}{C_{27}H_{26}O_{15}} + 4H_2O = \underset{\text{Quercetin}}{C_{15}H_{10}O_7} + 2C_6H_{12}O_6$$

[1]) H. G. Smith, Journ. of the chem. Societ. 73 (1898), S. 697.

$$C_{27}H_{30}O_{17} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_7 + 2C_6H_{12}O_6$$
Osyritrin Quercetin.

Araliaceae.

Araliin.

Das Araliin[1]) ist das Glykosid der Rinde von *Aralia spinosa* L. und wird daraus durch Ausziehen mit Alkohol erhalten. Das alkolische Extrakt wird mit Aether erschöpft und der unlösliche Rückstand in Wasser gelöst. Die wässerige Lösung wird mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat mit Bleiessig versetzt, der hierbei entstandene Niederschlag gesammelt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Glykosid bleibt in Lösung und kann durch Eindunsten erhalten werden. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es weiter gereinigt.

Das Araliin bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol und Chloroform. Aus dem Niederschlag des Glykosids mit Bleiessig kann dasselbe schon durch Ausziehen mit Alkohol wieder erhalten werden. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es gespalten in Zucker und Araliretin, welches sich als ein weisser, geschmackloser Niederschlag ausscheidet.

Hederaglykosid,[2])

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O.$$

In den Blättern des Epheu, *Hedera helix* kommt ein Glykosid vor, bei welchem die Schwierigkeit, mit der

[1]) Holden, Pharm. Journ. a. Trans. (3) 11, S. 413; Ber. d. d. chem. Ges. 1881, S. 1112; Lily, Pharm. Journ. Trans. 1882, S. 305; Ber. d. d. chem. Ges. 1882, S. 2746.

[2]) Kingzett, Pharm. Journ. a. Transact. III, Ser. Vol. 8, S. 205; Hartsen, Arch. d. Pharm. III, R. Bd. 6, S. 299; Vernet, Bull. d. l. Soc. Chim. T. XXXIV, S. 23; Block, Arch. d. Pharm. 1888, S. 962.

seine Reindarstellung verbunden ist Ursache ist, dass in der älteren Litteratur die Angaben über die Eigenschaften abweichen. In der Epheufrucht kommt eine Verbindung vor, welche sich durch grosse Reaktionslosigkeit charakterisiert, aber vielleicht zu den Glykosiden gerechnet werden kann. Posselt gab ihr den Namen Hederasäure,[1]) während nach Block durchaus keine sauren Eigenschaften zu erkennen sind. Zur Darstellung des Hederaglykosids werden die Epheublätter mit heissem Wasser vollständig erschöpft und nach dem Auspressen mit 90prozentigem Alkohol in der Wärme extrahiert. Der alkoholische Auszug wird mit Tierkohle wiederholt behandelt, worauf man den Alkohol durch Destillation entfernt. Der Rückstand wird mit wenig Alkohol wieder in Lösung gebracht und diese siedend heiss unter Umrühren so weit verdampft, bis reichliche Krystallausscheidung eintritt. Den Krystallbrei bringt man nun schnell auf einen Heisswassertrichter und saugt die Mutterlauge ab. Man wäscht dann noch mit kaltem Alkohol nach. Mit Aceton gut ausgewaschen erhält man ein reines Präparat. Das Hederaglykosid krystallisiert in schönen, weissen Nadeln, schmilzt bei 233°, ist unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroläther, wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Aceton, Benzin und Aether, am besten aber in kochendem Alkohol. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und reduziert die alkalische Kupferlösung erst nach dem Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure. Die alkoholische Lösung dreht nach links: $[\alpha]_D^{22} = -47{,}5$. Das Glykosid löst sich beim Erwärmen in Alkalien auf. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es nach einiger Zeit in der Kälte eine schöne violette Farbe, die sogleich eintritt beim Erwärmen oder unter Hinzufügung einer Spur Wasser. Ueberschichtet man in einem Probierröhrchen die durch das Glykosid violett gefärbte Schwefelsäure mit Wasser,

[1]) Posselt, Ann. d. Pharm. u. Chemie 69, S. 62; Davies, Pharm. Journ. Transact. III, 7, S. 225.

so zeigt sich an der Berührungsfläche eine schöne blaue Zone. Die alkoholische Lösung des Glykosids scheidet dasselbe auf Zusatz von Wasser gallertartig aus. Dieselbe Erscheinung zeigt eine stark konzentrierte alkoholische Lösung beim Erkalten. Das wasserfreie Glykosid entspricht der Formel $C_{32}H_{52}O_{10}$ und krystallisiert mit zwei Molekülen Krystallwasser, von denen das eine beim Trocknen bei 100° entweicht, das zweite aber erst bei 150° austritt. Beim Erwärmen mit verdünnter, 4 prozentiger Schwefelsäure wird das Glykosid gespalten in Glukose und einen in schönen, mikroskopischen Prismen krystallisierender Körper von der Zusammensetzung $C_{26}H_{40}O_4$.

$$C_{32}H_{52}O_{10} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{26}H_{40}O_4 + 2H_2O.$$

Diastase bleibt ohne Einwirkung. Das Spaltungsprodukt des Hederaglykosids schmilzt bei 287°; mit konzentrierter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, giebt es eine schöne orangegelbe Farbe. Bei der Kalischmelze giebt es Ameisensäure und einen Körper, der mit Eisenchlorid eine schwach violette Farbe giebt. Nach sechsstündiger Einwirkung von Acetylchlorid auf den Spaltungskörper entsteht eine in Nadeln krystallisierende Verbindung.

Umbelliferae.

In *Prangos pabularia* soll Quercitrin vorkommen, ausserdem kennen wir in dieser Familie das kaum definierte Kellin und das Apiin.

Apiin,

$C_{27}H_{32}O_{16}$.

In den Blättern, Stengeln und Samen von *Apium petroselinum* L., *A. graveolens, Anthriscus cerefolium* und anderen Umbelliferen ist ein Glykosid[1]) enthalten, welches bei der

[1]) Rump, Repert. d. Pharm. 6, S. 6; Braconnot, Ann. d. Chem. u. Phys. (3) 9, S. 250; Ann. d. Chem. und Pharm. 48, S. 349; Planta und Wallace,

Spaltung einen gelben Farbstoff liefert. Zur Darstellung wird das Kraut mit Wasser ausgekocht, der Auszug eingedampft und der Rückstand eingetrocknet. Alsdann wird mit heissem Alkohol extrahiert und die heisse, alkoholische Lösung in kaltes Wasser gegossen. Es erfolgt hierbei Koagulation, die Flüssigkeit wird von der entstandenen Gallerte getrennt, letztere wieder in heissem Alkohol gelöst und diese Operation so oft wiederholt, bis das von der Gallerte abfliessende Wasser farblos erscheint. Schliesslich wird die Gallerte in Alkohol gelöst und die filtrierte Lösung bis auf ein kleines Volumen eingedampft, worauf sie beim Erkalten unter fortwährendem Rühren einen weissen Krystallbrei bildet. Dieser wird sofort auf das Saugefilter gebracht und so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis dieses farblos abläuft. Perkin reinigte das Rohapiin nicht durch Lösen in Alkohol, sondern durch Lösen in kochendem Wasser. Die konzentrierte wässerige Lösung wird bis zur Krystallisation eingedampft und noch heiss auf dem Saugefilter abgesaugt um der Bildung einer Gallerte vorzubeugen. Das Apiin wird endlich mit heissem Wasser ausgewaschen und zuletzt ausgepresst. Es bildet kleine, farblose, seidenglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 228°, welche sich leicht in heissem Wasser und heissem Alkohol lösen, schwerer in kaltem Wasser, gar nicht in Aether. Lässt man die heiss gesättigte wässerige Lösung des Glykosids ruhig erkalten, so scheidet es nicht krystallinisch, sondern in Form einer Gallerte aus. In Alkalien löst es sich mit hellgelber Farbe. Silber-, Quecksilber- und Kupfersalze, sowie neutrales Bleiacetat fällen die wässerige Lösung des Apiins nicht; basisches Bleiacetat giebt einen gelben Niederschlag. Mit Eisenchlorid entsteht eine braunrote, mit Eisenoxydulsalzen eine intensiv blutrote Färbung. Salpetersäure oxydiert das Apiin zu Oxalsäure und Pikrinsäure, Chromsäure giebt schon in der Kälte

---

Ebenda 74, S. 262; Lindenborn, Dissert. Würzburg 1867; Gerichten, Ber. d. d. chem. Ges. 9 (1876), S. 1121; A. G. Perkin, Journ. of the chem. Soc. 71 (1897), S. 805. 72 (1898), S. 666.

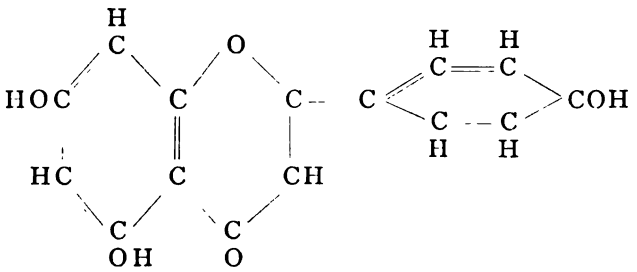
Ameisensäure und Kohlensäure. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Apiin langsam gespalten in Apigenin und Glukose:

$$\underset{\text{Apiin}}{C_{27}H_{32}O_{16}} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Apigenin.}}{C_{15}H_{10}O_5}$$

Apigenin bildet schwach gelblich gefärbte, kleine Krystallnadeln, schwer löslich in Aether und siedendem Wasser, etwas leichter in Alkohol. Verdünnte Alkalien lösen es mit blassgelber Farbe, die alkoholische Lösung wird durch Bleiacetat unvollkommen, gelb gefällt. Die alkoholische Lösung des Apigenins giebt mit Eisenchlorid eine braunschwarze, mit Ferrosulfat eine braunrote Farbe. Apigenin enthält keine Methoxylgruppe; mit Diazobenzolsulfat entsteht Diazobenzolapigenin, $C_{15}H_8O_5(C_6H_5N_2)_2$ Schmelzpunkt 290—292°. Das Diazobenzolapigenin giebt mit Essigsäureanhydrid Monoacetyldiazobenzolapigenin, $C_{15}H_7O_5(C_2H_3O)(C_6H_5N_2)_2$. Mit Brom entsteht aus Apigenin Dibromapigenin, $C_{15}H_8O_5Br_2$, mit Benzoylchlorid Tribenzoylapigenin, $C_{15}H_7O_5(C_7H_5O)_3$, Schmelpunkt 210—212°. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge entsteht Phloroglucin und Parahydroxyacetophenon. In der Kalischmelze bei 180—200° entsteht ebenfalls eine Spur des Parahydroxyacetophenons neben Phloroglucin, Protocatechusäure und Parahydroxybenzoësäure.

Beim Methylieren bildet Apigenin eine Dimethylverbindung, $C_{15}H_8O_3(OCH_3)_2$, welche mit Essigsäureanhydrid ein Monoacetyldimethylapigenin, $C_{15}H_7O_3(OCH_3)_2(OC_2H_3)$, giebt. Beim Aethylieren entstehen die analogen Aethylderivate. Da nun nach Kostanecki u. a. in Verbindungen, welche zur Klasse der Xanthone, Flavone, Alizarin u. s. w. gehören, die zur Carbonylgruppe in der Orthostellung stehende Hydroxylgruppe sich nicht alkylieren, aber wohl acetylieren lässt, müssen wir im Apigeninmolekül auch eine der drei Hydroxylgruppen in der Orthostellung

zur Carbonylgruppe annehmen. Beim Behandeln des Dimethylapigenins mit verdünnter alkoholischer Kalilauge in der Hitze entsteht Anissäure, $C_6H_4(OCH_3)CO_2H$, neben geringen Mengen Anisaldehyds. Aus der Diäthylverbindung wird in gleicher Weise der Aethyläther der Paraoxybenzoësäure erhalten. Beim Behandlen mit konzentrierter Salpetersäure entsteht ein nicht näher definierter Körper, vielleicht Dinitroparahydroxybenzoësäure. In diesen verschiedenen Reaktionen tritt das Apigenin dem Chrysin sehr nahe, letzteres enthält jedoch nur zwei Hydroxylgruppen, von denen nur die eine sich alkylieren lässt. Auch Chrysin giebt beim Behandlen mit Alkali Acetophenon, Benzoësäure und Phloroglucin. Hiernach wäre also das Apigenin als ein α-Hydroxychrysin anzusehen.



Apigenin.

Kellin.

In den Samen von *Ammi Wisnaga* kommt ein Glykosid[1]) vor, welches daraus durch Mischen der gepulverten Samen mit gelöschtem Kalk und Alkohol und Ausziehen der getrockneten Masse mit Aether erhalten werden kann. Es bildet feine, farblose, seidenglänzende Nadeln, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind.

[1]) Mustapha, Ber. d. d. chem. Ges. 12 (1879), S. 2266.

Ericaceae.

In dieser Familie kommen viel verbreitet die beiden Glykoside Ericolin und Arbutin vor, charakteristisch ist hier das Auftreten des Gaultherins, während weiter bekannt sind das Asebotin, das Asebo-Quercitrin und die glykosidischen Farbstoffe der Heidelbeeren.

Ericolin.

Ericolin,[1]) das Glykosid aus den Blättern von *Ledum palustre* L., bildet ein braungelbes, kleberiges Harz von bitterem Geschmack. Es wird aus der wässerigen Lösung durch Bleiessig gefällt und durch Zerlegung dieses Niederschlages erhalten. Es soll auch neben Arbutin in den Blättern von *Arbutus uva ursi* L., *Rhododendron ferrugineum* L., *Calluna vulgaris, Erica herbacea* und vielen anderen Ericaceae vorkommen. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Ericolin in Zucker und Ericinol gespalten. Da auch die Formel des Ericolins noch nicht sicher bekannt ist, wir erwähnen hierfür als wahrscheinlich $C_{34}H_{56}O_{21}$, so lässt sich keine Spaltungsgleichung aufstellen. Ericinol bildet ein farbloses Oel von eigentümlichem Geruch, welches sich beim Stehen an der Luft unter Bräunung oxydiert. Für die Zusammensetzung wird die Formel $C_{10}H_{16}O$ angegeben.

Asebotin,[2])

$C_{24}H_{28}O_{12}$.

In den Blättern von *Andromeda japonica* Thunb. kommen nach Eykman zwei verschiedene glykosidische Körper vor: Asebotin und Asebo-Quercitrin.

[1]) Rochleder und Schwarz, Wien. Akad. Ber. 9, S. 307, 11, S. 371; Willigk, Ebenda 9, S. 302; Schwarz, Ebenda 9, S. 298; Kawalier, Ebenda 9, S. 290; Thal, Ber. d. d. chem. Ges. 16, S. 1502.

[2]) Eykman, Phytochemische Notizen über einige japanische Pflanzen, Abhandl. des Tokio Daigaku Nr. 10, 1883; Rec. des Trav. chim. d. Pays Bas 2, S. 201.

Das Asebotin wird erhalten aus dem wässerigen Infus der Blätter, woraus durch Chloroform ein indifferenter Körper ausgezogen wurde. Dieses Infus wird warm mit Bleiacetat gefällt, aus dem Filtrate das Blei grossenteils durch verdünnte Schwefelsäure und zuletzt durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen. Nach Eindampfen des Filtrates und längerem Stehen scheidet sich das Asebotin als eine Krystallmasse ab. Zur Reinigung wird das unreine Produkt in 20 Teilen absoluten Alkohols gelöst, wenn nötig filtriert und mit etwa 200 Teilen absoluten Aethers versetzt. Nach dem Entfärben durch Schütteln mit Tierkohle, wird diese Lösung mit etwa 100 Teilenn Wasser gemischt und der Aether abdestilliert. Die zurückbleibende, verdünnt alkoholische Lösung liefert nach dem Abkühlen ganz farblose, glänzende, völlig gleichförmige Krystallnadeln. Das Asebotin ist sehr wenig löslich in kaltem, gut aber in kochendem Wasser, nicht oder sehr wenig in Petroleumäther, Benzol, Chloroform und absolutem Aether. Alkohol, auch absoluter, und Eisessig lösen es sehr leicht. Die wässerige Lösung schmeckt bitter, reagiert neutral und wird von den gewöhnlichen Metallsalzen, auch Bleiacetat weder verändert noch gefällt. Mit ammoniakalischem Bleiacetat entsteht eine starke, weisse Fällung. Asebotin schmilzt bei 147,5° (unkorr.). In verdünnten Alkalien, etwas weniger leicht in Ammoniak, löst es sich leicht und farblos auf, durch verdünnte Säuren wird es aus diesen Lösungen wieder als eine nach einiger Zeit krystallisierende Masse niedergeschlagen. Beim längeren Stehen an der Luft zersetzen sich die alkalischen Lösungen unter Braunfärbung. Beim Erwärmen und Eindampfen mit Salpetersäure bleibt ein in Wasser mit gelber Farbe löslicher Rückstand, der Oxalsäure enthält. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Asebotin gespalten in Glukose und Asebogenin:

$$\underset{\text{Asebotin}}{C_{24}H_{28}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Asebogenin.}}{C_{18}H_{18}O_7} + C_6H_{12}O_6$$

Das Asebogenin, $C_{18}H_{18}O_7$, bildet farblose, sehr feine Krystallnadeln, welche sich sowohl in kaltem wie in warmem Wasser wenig lösen. In Chloroform ist es unlöslich, sehr leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether und Essigsäure, sowie in Alkalien. Es schmilzt bei 162—163° (unkorr.), reagiert neutral und giebt mit ammoniakalischem Bleiacetat einen weissen Niederschlag.

Asebo-Quercitrin.

Neben dem Asebotin kommt ein mit dem Namen Asebo-Quercitrin bezeichneter quercitrinähnlicher Körper vor. Dieser wird aus dem alkoholischen Auszug der Blätter der *Andromeda japonica* erhalten. Der Auszug wird konzentriert, filtriert und weiter zur Extraktkonsistenz eingedampft. Das Extrakt wird mit sehr starkem Alkohol behandelt, und dann etwa das doppelte Volum Aether zugesetzt. Das Filtrat wird alsdann durch Destillation von Aether und Alkohol befreit. Die sirupöse Masse scheidet allmählich einen Bodensatz ab, welcher nach partieller Extraktion mit absolutem Alkohol ein Gemisch des Glykosids und seiner Spaltungsprodukte zurücklässt. Durch Umkrystallisieren mit verdünntem Alkohol wird alsdann als die am leichtesten lösliche Fraktion, das Asebo-Quercitrin erhalten, während der unlöslichere Anteil aus Asebo-Quercetin besteht. Das Glykosid bildet schwach hellgelbe, kleine Nadeln, welche in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkalien leicht mit intensiv gelber Farbe löslich sind. In heissem, verdünnten Alkohol löst es sich ebenfalls leicht auf; diese Lösung sowohl wie die wässerige geben mit Bleiacetat einen starken, orangegelben Niederschlag und mit Eisenchlorid Blaugrünfärbung, welche durch Alkalien nicht verändert wird. Ammoniakalische Silberlösung wird stark, alkalische Kupferlösung beim Kochen langsam reduziert. Die Lösung des Glykosids in Alkalien wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt; diese Lösung zeigt mit Natriumamalgam ver-

setzt ohne Erwärmen sehr schön die Paracarthaminreaktion. Für die prozentische Zusammensetzung wurde C. = 54,7 % und H. = 4,34 % gefunden.

Das Asebo-Quercetin, welches als Spaltungsprodukt des Glykosids zu betrachten ist, bildet gelbe, kleine Krystallnadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Aether und leicht löslich in heissem verdünnten Alkohol sind. In Alkalien löst es sich mit intensiv gelber Farbe; die Lösung wird von verdünnter Schwefelsäure stark gelatinös gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure färben das Asebo-Quercetin hoch orangegelb. Bleiacetat giebt in der verdünnten alkoholischen Lösung einen orangeroten Niederschlag, Eisenchlorid eine Grünblaufärbung. Ammoniakalische Silberlösung sowie alkalische Kupferlösung werden in der Wärme stark reduziert. Die beim Glykosid beschriebene Paracarthaminreaktion tritt erst beim Erwärmen ein. Die Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_{24}H_{16}O_{11}$ ausdrücken (C. 59,5 %, H. 3,39 %).

Gaultherin,

$C_{14}H_{18}O_8$.

Dieses Glykosid,[1]) welches seinen Namen dem Vorkommen in *Gaultheria procumbens* L. verdankt, ist auch in *Betula lenta* L., *Monotropa Hypopitys* und *Spiraea ulmaria* L. nachgewiesen worden; die Anwesenheit desselben wird ferner in verschiedenen anderen *Spiraea*- und *Polygala*-Arten vermutet. Das Glykosid ist in der Pflanze immer von dem dasselbe spaltenden Ferment Gaultherase begleitet, welches die Reindarstellung des Glykosids sehr erschwert, da das Ferment sogar in alkoholischer Lösung seine Wirksamkeit nicht einbüsst.

---

[1]) Procter, Amerc. Journ. of Pharm. XV, 1844, S. 249; Schneegans und Gerock, Arch. d. Pharm. 232 (1894), S. 437; Bourquelot, Journ. d. Pharm. et d. Chem. 1896, Nr. 2.

Zur Darstellung wird die Rinde mit einer Lösung von Bleiacetat (15 Proz. vom Gewichte des Rohmaterials) in starkem Alkohol extrahiert. Auf diese Weise wird das Ferment von vornherein unwirksam gemacht. Die so gewonnene grünliche Tinktur wird vom überschüssigen Blei durch Schwefelwasserstoff befreit und durch Destillation eingeengt. Die hierbei entstandene Fällung, welche sich zu einer gelblichen, plastischen, kleberigen Masse zusammenthut, wird wieder in starkem Alkohol aufgelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen.

Das Gaultherin scheidet sich in sternförmigen Gruppen von kurzen prismatischen Krystallen ab, welche durch Umkrystallisieren unter Zuhilfenahme von Tierkohle gereinigt und alsdann in farblosen, deutlichen Krystallnadeln erhalten werden. Gaultherin zeigt einen rein bitteren Geschmack, ist in Wasser reichlich, im krystallisierten Zustande aber nur langsam löslich. In Alkohol löst es sich leicht und schnell, ebenso ohne Zersetzung in konzentrierter Essigsäure, aber fast nicht in Aether, Chloroform, Aceton und Benzol. Gaultherin giebt mit konzentrierter Schwefelsäure eine blassrote Lösung, die bald in braun und schliesslich in schwarz übergeht. Barytwasser zersetzt das Gaultherin bei gewöhnlicher Temperatur schon nach kurzer Zeit. Beim Erhitzen für sich zersetzt sich das Gaulterin schon bei wenig über 100°, wobei der Geruch des Salicylsäuremethylesters auftritt, bei ungefähr 120° bräunt es sich unter vollständiger Zersetzung, ohne dass ein richtiges Schmelzen wahrzunehmen ist. Die wässerige Lösung des Glykosids reduziert beim Kochen die Fehling'sche Lösung. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet sich das Gaultherin in Glukose und Salicylsäuremethylester.

$$C_{14}H_{18}O_8 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_4\begin{cases}OH\\COOCH_3\end{cases}$$

Das Glykosid selber krystallisiert mit einem Molekül Krystallwasser, welches beim Stehen der Krystalle über Schwefelsäure im Exsiccator teilweise abgegeben wird. Eine

vollständige Vertreibung des ganzen Krystallwassergehalts gelingt nicht, weil bei der dazu notwendigen Temperatur eine Spaltung des Glykosids unter Bildung von Salicylsäuremethylester eintritt. Bei der Spaltung mit verdünnten Säuren scheidet sich der Salicylsäuremethylester (Wintergrünöl) in Form schwerer Oeltropfen ab. Das Auftreten dieses Zersetzungsproduktes lässt sich leicht durch den charakterischen Geruch erkennen. Die Spaltung tritt auch glatt ein, wenn das Gaultherin im zugeschmolzenen Rohre auf 130—140° für sich erhitzt wird.

Arbutin (Hydrochinonglukosid),[1])

$C_{12}H_{16}O_7$

Dieses Glykosid wurde zuerst aus den Blättern von *Arctostaphylos Uva Ursi* erhalten. Das Arbutin ist fast immer von einem zweiten Glykosid, dem Methylarbutin begleitet und kommt in verschiedenen Ericaceen vor, so in *Pyrola umbellata, P. rotundifolia, P. chlorantha, P. elliptica, Calluna vulgaris, Ledum palustre,* ferner in einigen *Vaccinium*-Arten, in *Epigaea repens, Gaultheria procumbens, Arctostaphylos glauca* und *Chimophila maculata.* Vaccinin, der Bitterstoff aus *Vaccinium vitis idaea* ist mit dem Arbutin identisch. Zur Darstellung des Arbutins werden die Blätter mit Wasser ausgekocht, worauf man den Auszug mit basischem Bleiacetat ausfällt. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff entbleit und eingeengt. Beim Stehen scheidet sich das Arbutin aus und wird dann durch Umkrystallisieren unter Zusatz von Tierkohle gereinigt. Das so erhaltene Arbutin ist immer noch mit Methylarbutin verunreinigt; reines Arbutin kann am besten durch Rückbildung aus Benzylarbutin erhalten werden.

---

[1]) Kawalier, Ann. der Pharm. u. Chem. 82, S. 241, 84, S. 356; Himmelmann, Ebenda 129, S. 203; Schunck und Marchlewski, Ebenda 278, S. 354; Maisch, Amer. Journ. of Pharm. 46, S. 319.

Arbutin krystallisiert in langen, feinen, bitterschmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 188°[1]), welche in Aether und kaltem Wasser wenig, in Alkohol und heissem Wasser leicht löslich sind. Die Formel des Arbutins ist $C_{12}H_{16}O_7$. Die Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau. Durch Emulsin und verdünnte Säuren wird das Arbutin in Glukose und Hydrochinon (Kawalier's Arctuvin) gespalten.

$$C_6H_4\begin{cases}O.C_6H_{11}O_5\\OH\end{cases} + H_2O = C_6H_4\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + C_6H_{12}O_6$$

Arbutin = Hydrochinon.

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht Ameisensäure und Chinon.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt entsteht Glykosan, $C_6H_{10}O_5$.

Arbutin giebt ein Dinitroarbutin: $C_{12}H_{14}(NO_2)_2O_7 + 2H_2O$; Pentacetylarbutin, $C_{12}H_{11}(C_2H_3O)_5O_7$; Dinitropentacetylarbutin, $C_{12}H_9(NO_2)_2(C_2H_3O)_5O_7$; Pentabenzoylarbutin, $C_{12}H_{11}(C_7H_5O)_5O_7$; Diarbutin, $C_{24}H_{30}O_{14}$.

Benzylarbutin, $C_{12}H_{15}(C_7H_7)O_7 + H_2O$, ist ein gut krystallisierendes Produkt, welches sich sehr gut zur Reindarstellung des Arbutins eignet. Bei der Hydrolyse giebt es Glukose und Benzylhydrochinon.

Methylarbutin.

Das Methylarbutin kommt in den meisten arbutinhaltigen Pflanzen vor[2]) und krystallisiert in farblosen, seidenglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich.

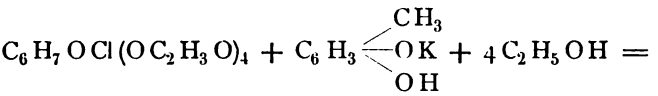
---

[1]) Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 1841.

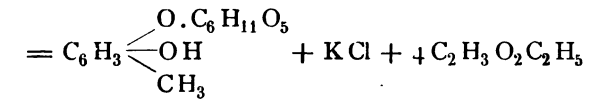
[2]) Schiff, Ann. d. Chem. und Pharm. 206. S. 159, Ber. d. d. chem. Ges. 15, S. 1841; Michael, Compt. rend. 89, S. 355, Ber. d. d. chem. Ges. 14, S. 2097.

Aus dem Arbutin erhält man es durch Erhitzen mit Methyljodid und Kalilauge.

Synthetisch wird das Methylarbutin durch Einwirkung von Acetochlorhydrose auf die Kaliumverbindung des Methylhydrochinons erhalten.



Acetochlorhydrose — Methylhydrochinonkalium — Alkohol



Methylarbutin — Essigester.

Durch Emulsin und verdünnte Säuren wird das Methylarbutin in Glukose und Methylhydrochinon gespalten.

Heidelbeerfarbstoff.

Aus dem Safte der Heidelbeere, *Vaccinium Myrtillus* L. können zwei Farbstoffe[1]) erhalten werden, von denen der eine als ein Spaltungsprodukt des anderen angesehen werden muss. Zur Darstellung wird nach Heise den abgepressten klaren Flüssigkeiten so lange Bleiessig zugesetzt, bis der Farbstoff fast vollständig ausgefällt ist, die Flüssigkeit aber noch deutlich sauer reagiert. Die abfiltrierte und getrocknete Bleifällung wird fein pulverisiert in einem hohen Gefäss mit Wasser übergossen und unter häufigem Umrühren etwa eine Stunde stehen gelassen. Nach dem Absetzen wird dekantiert und in gleicher Weise zuerst mit kaltem, nachher mit warmem Wasser mehrmals verfahren. Die so aus-

[1]) R. Heise, Arbeit. d. Kaiserl. Ges. Ambt. 9, S. 478; W. Nacken, Forschungsber. über Lebensmittel u. s. w. 1895, S. 350.

gewaschene Bleifällung wird in einem Erlenmeyer'schen Kolben mit salzsäuregashaltigem Aether übergossen. Nachdem die Zersetzung vollendet ist wird der Aether abgegossen und der Niederschlag öfters mit Aether abgewaschen. Der getrocknete Rückstand wird alsdann mit Methylalkohol erschöpft und die so erhaltene Lösung der Farbstoffe mit Aether ausgefällt. Das so erhaltene Produkt besteht aus zwei roten Farbstoffen, deren einer, Farbstoff B, in saurem Wasser löslich, deren zweiter, Farbstoff A, in saurem Wasser unlöslich ist.

Der Farbstoff B, welcher als die glykosidische Muttersubstanz des Farbstoffs A angesehen werden muss, kann in folgender Weise rein erhalten werden: Das Rohprodukt wird mit schwach mit Salzsäure angesäuertem Wasser extrahiert und die filtrierte, saure Flüssigkeit mit basischem Bleiacetat in der Wärme fast vollständig ausgefällt. Der Bleiniederschlag wird noch heiss abfiltriert, mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und pulverisiert. Durch Zersetzung mit salzsäuregashaltigem Aether wird der Farbstoff B in freiem Zustande erhalten. Er stellt ein rotviolettes Pulver dar, welches in Wasser, Alkohol wie Eisessig, besonders leicht in saurem Wasser und Alkohol und in verdünntem neutralen Alkohol löslich ist. Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff nehmen den Farbstoff nicht auf. Durch Säuren werden die Lösungen sämtlich intensiv rot gefärbt. Eine weitere Möglichkeit, den Farbstoff B zu isolieren bietet die Eigenschaft seiner Bleiverbindung gegenüber derjenigen des Farbstoffs A in Eisessig löslich zu sein. Die Analysenzahlen veranlassen zur Aufstellung der einfachsten Formel $C_5H_6O_3$, aus der Kenntnis der Bleiverbindung $C_{20}H_{22}O_{12}Pb$ und der Cadmiumverbindung $(C_{20}H_{23}O_{12})_2Cd$, sowie durch die Zusammensetzung des Spaltungsproduktes, erwies sich aber, dass die Formel $(C_5H_6O_3)_4 = C_{20}H_{24}O_{12}$ geschrieben werden muss. Wird Farbstoff B mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure gekocht, so scheidet sich ein in saurem Wasser unlöslicher

Körper ab, der im wesentlichen aus Farbstoff A besteht. Als zweites Spaltungsprodukt wird ein noch nicht näher definierter, rechtsdrehender Zucker erhalten, wahrscheinlich ist dieser jedoch als Traubenzucker anzusehen; es verläuft die Spaltung demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{20}H_{24}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_{14}H_{14}O_7.$$

Heidelbeerfarbstoff A, welcher also wahrscheinlich auch in fertiggebildetem Zustande in der Pflanze vorkommt, ist somit als Spaltungsprodukt des Farbstoffs B zu betrachten. Er bleibt zurück, wenn der oben beschriebene Rohfarbstoff mit saurem Wasser erschöpft ist. Durch Lösen in Methylalkohol und Fällen mit Aether und salzsäurehaltigem Wasser kann derselbe gereinigt werden. Seine Formel ist $C_{14}H_{14}O_7$.

W. Nacken stellte anscheinend den Farbstoff A dar, indem er tierische Haut anwendete, auf welcher sich der Farbstoff niederschlägt.

Farbstoff A giebt eine Bleiverbindung $C_{14}H_{12}O_7Pb$.

Bei vorsichtiger Oxydation in alkalischer Lösung durch Hinzutritt der Luft entsteht ein phlobaphenartiger Körper der Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_7$.

Mit Acetylchlorid entsteht eine acetylierte Verbindung. Mit Chlor oder Brom entstehen Halogenderivate. Das Chlorderivat ist wahrscheinlich $C_{14}H_{12}O_7Cl_2$; mit Benzoylchlorid entsteht aus der Chlorverbindung eine bei 95° schmelzende Verbindung.

Saponinsubstanzen der *Anagallis arvensis*.

Anagallis arvensis[1]) enthält zwei Glykoside, von denen das eine mit der Quillaja- und Polygalasäure, das andere mit dem Quillajasapotoxin und dem Senegin grosse Ueberein-

[1]) Schneegans, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1891, S. 534.

stimmung zeigt. Sie werden nach dem Kobert'schen Verfahren durch Fällung mit neutralem und basischem Bleiacetat erhalten. Der mit neutralem Bleiacetat fällbare Körper bildet zerrieben ein rötlich gefärbtes Pulver und entspricht der Quillaja- und Polygalasäure. Sein Geschmack ist scharf und hinterlässt Kratzen im Halse. In Wasser ist er leicht und klar löslich. Die Lösung schäumt stark, reagiert deutlich sauer und reduziert nach dem Kochen mit verdünnten Säuren Fehling'sche Lösung. In verdünntem Alkohol ist der Körper leicht löslich. Absoluter Alkohol löst ihn ziemlich schwer in der Kälte, leicht und klar in der Wärme; die Lösung trübt sich beim Erkalten. Hinsichtlich dieses Verhaltens gegen absoluten Alkohol nähert er sich also eher der Polygalasäure, als der Quillajasäure, die in kaltem absoluten Alkohol löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst den Körper mit rotgelber Farbe, die beim Erwärmen ällmählich in Rot, Dunkelrot und Violett übergeht. Salpetersäure löst ihn mit rubinroter, Ammoniak und Salzsäure mit goldgelber Farbe auf. Neutrales essigsaures Blei erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Essigsäure löst.

Der zweite Saponinkörper, welcher also durch Fällen mit basischem Bleiacetat erhalten werden kann, stellt über Schwefelsäure getrocknet ein schwach gelblich gefärbtes Pulver dar, dessen Eigenschaften mit denjenigen des Quillajasapotoxins und des Senegins übereinstimmen. Er löst sich leicht in Wasser und verdünntem Alkohol, schwer in kaltem absoluten Alkohol. Die wässerige Lösung reagiert neutral, schäumt stark und reduziert nach dem Kochen mit verdünnten Säuren Fehling'sche Lösung. Die wässerige Lösung wird ferner durch neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, dagegen erzeugt basisch essigsaures Blei einen reichlichen Niederschlag, der sich in Essigsäure auflöst.

Cyclamin.

Cyclamin ist eine Saponinsubstanz, welche zuerst in den Knollen von *Cyclamen europaeum* L. nachgewiesen wurde,[1]) wahrscheinlich aber auch in *Cyclamen persicum* und anderen *Cyclamen*-Arten vorkommt. Das *Cyclamin* ist näher von de Luca,[2]) Klinger und Mutschler,[3]) Martius[4]) und Tufanow[5]) studiert worden. Zur Darstellung werden nach de Luca die zerschnittenen und gewaschenen Knollen mit der gleichen Menge Alkohol während 45 Tagen an einem dunklen Orte stehen gelassen, worauf man nach dieser Zeit den Alkohol abgiesst. Die Knollen werden dann in einem Mörser zerquetscht und mit Alkohol übergossen. Nach einem Monate wird der Alkohol durch Auspressen entfernt. Den Rückstand verwandelt man in einen Teig und lässt diesen wiederum mit Alkohol 20 Tage stehen. Die vereinigten Tinkturen werden filtriert, der grösste Teil des Alkohols wird durch Destillation wiedergewonnen und der Rückstand, vor dem Lichte geschützt, in einer Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird wiederholt mit kaltem rektifiziertem Alkohol ausgezogen, worauf man die filtrierten Auszüge in einer Schale 40 Tage an einem dunklen, kühlen Orte der freiwilligen Verdunstung überlässt. Das hierbei abgeschiedene Cyclamin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol gereinigt.

Ganz anders verfährt man nach Martius. 6 Pfund der getrockneten und gröblich zerstossenen Knollen werden mit 18 Litern starken Alkohols in einer kupfernen Blase

---

[1]) Saladin, Journ. d. chem. méd. VI (1830), S. 417.

[2]) Comptes rendus. XLIV, S. 723; XLVII, 295 und 328; LXXXVII, S. 287; Journ. d. Pharm. XXXI, S. 427; XXXIV, S. 353; Neues Rep. Pharm. VI, S. 326; VIII, S. 58; Chem. Centralbl. (1878), S. 660.

[3]) Annal. der Chemie, Bd. 185, S. 214.

[4]) Neues Rep. Pharm. VIII, S. 388.

[5]) Arbeiten des Pharmak. Instit. Dorpat. Her. v. Kobert I (1888), S. 100.

übergossen, es werden dann 4—5 Liter abdestilliert und erkalten gelassen. Der überdestillierte Alkohol wird in die Blase zurückgebracht und das Verfahren des Abdestillierens 2—3 Mal wiederholt. Nach dem Erkalten werden die abgepressten Auszüge filtriert, worauf man das Volumen durch Destillation des Alkohols auf 2 Liter zurückbringt. Nach 3—10 Wochen hat sich das Cyclamin völlig ausgeschieden und wird durch Waschen und Wiederauflösen mit Alkohol weiter gereinigt.

Das Cyclamin bildet ein weisses, undurchsichtiges, zerreibliches, lockeres und geruchloses Pulver, welches sich unter dem Mikroskop als aus rundlichen Kugeln und Konglomeraten derselben bestehend zeigt. Der Geschmack ist unangenehm wiedrig, scharf und hinterlässt ein Kratzen im Halse. Der Staub erregt heftiges Niesen. Beim Erhitzen auf 200° färbt sich Cyclamin braun und schmilzt bei 236°. Feuchter Luft ausgesetzt nimmt es an Volumen zu, indem es grosse Mengen Wasser absorbiert. Mit Wasser angerührt giebt es eine schmierige, klebrige, durchsichtige Gallerte, aber keineswegs eine vollkommene Lösung. In 300 Teilen Wasser löst sich das Cyclamin leicht auf; gesättigtere Lösungen sind stark opalisierend. Es löst sich leicht in verdünntem, weniger gut in absolutem Alkohol; Essigsäurezusatz erhöht die Löslichkeit in letzterem Lösungsmittel. Ferner, aber weniger leicht, löst sich das Cyclamin in Methylalkohol, in Glycerin und in Essigäther; unlöslich ist es in Aether, Chloroform, Amylalkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, Terpentinöl und anderen ätherischen Oelen. Wässerige Cyclaminlösungen reagieren neutral, schäumen stark beim Schütteln und koagulieren, wenn sie auf 60—75° erwärmt werden. Das Coagulum löst sich nach längerem Stehen in der Kälte wieder auf. Beim Stehen am Licht zersetzen sich die wässerigen Lösungen des Cyclamins sehr leicht. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Cyclamin in Zucker und ein Sapogenin, das Cyclamiretin gespalten. Die gleiche Spaltung tritt

ein bei mehrtägigem Kochen von Cyclaminlösungen in fest verschlossenen Flaschen. Weiter wird das Cyclamin durch Bierhefe, nicht aber durch Speichel, Magensaft, Pankreassaft und wahrscheinlich auch nicht durch Emulsin gespalten. Wässerige Cyclaminlösungen veranlassen bei Zusatz zu Milch eine vollständige Abscheidung alles Fetts an der Oberfläche. Setzt man zu 1—2 ccm einer schwach alkoholischen Salicylsäurelösung etwa 5 mg Cyclamin in Substanz zu und erwärmt, so löst sich das Cyclamin darin klar auf, um nach dem Erkalten eine homogene, gelatinöse Masse zu bilden, welche so fest wird, dass beim Umkehren des Glases nichts herausfliesst. Beim Erwärmen oder bei Zusatz von Alkali oder Säure löst sich die Masse im Augenblicke wieder auf.

Konzentrierte Schwefelsäure giebt mit Cyclamin erst eine gelbe, dann eine gelbrote Färbung, welche beim Erwärmen in Dunkelrot und schliesslich in Violettrot übergeht. Auf Zusatz von viel Wasser verschwindet diese Farbe und es entsteht ein weisser Niederschlag. Kaliumbichromatzusatz lässt an der Berührungsstelle eine intensiv grüne Färbung entstehen. Bleiessig giebt in der wässerigen Lösung einen Niederschlag, der in Essigsäure und Salpetersäure löslich ist.

Das Cyclamiretin ist ein weisser, amorpher Körper ohne Geruch und Geschmack. Es löst sich in Alkohol und Aether, nicht in Wasser, Kali- und Natronlauge, Ammoniak, kohlensauren Alkalien und Barytwasser. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sich das Cyclamiretin violettrot. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich nur schwer; beim Erwärmen löst es sich mit gelber Farbe.

Sapotaceae.

Neben dem hier beschriebenen Sapotin ist noch das Vorkommen eines Glykosids Monesin in *Prodasia lactescens*

mit saponinähnlichen Eigenschaften und eines zweiten Saponinkörpers in *Omphalocarpum procerum*[1]) zu erwähnen.

Sapotin,[2])

$C_{29}H_{52}O_{20}$.

Unter diesen Namen wird ein Glykosid beschrieben, welches in den Kernen von *Achras sapota* vorkommt. Das Glykosid Arganin[3]) einer anderen Sapotacee, Argantree (eine Syderoxylonart) aus Marocco ist wahrscheinlich mit dem Sapotin indentisch. Zur Darstellung werden die trocknen und durch Benzol vom Fett befreiten Fruchtkerne mit 90prozentigem Alkohol extrahiert. Beim Eindunsten krystallisiert das Sapotin aus. Es bildet mikroskopische, kleine Nadeln, von brennend bitterem Geschmack, welche bei 240° unter Bräunung schmelzen. In Wasser löst sich das Sapotin sehr leicht, weniger in Alkohol, nicht aber in Aether, Benzol und Chloroform. Schwefelsäure färbt das Glykosid erst orange- dann granatrot. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Sapotin in Zucker und Sapotiretin.

$$\underset{\text{Sapotin}}{C_{29}H_{52}O_{20}} + 2H_2O = 2C_6O_{12}O_6 + \underset{\text{Sapotiretin.}}{C_{17}H_{32}O_{10}}.$$

Sapotiretin ist amorph, löst sich in Alkohol und Chloroform, nicht aber in Wasser und Aether.

Arganin wird beschrieben als ein aus Alkohol in kleinen Prismen krystallisierender Stoff, welcher an der Luft Wasser anzieht und in eine gummiartige Masse übergeht.

---

[1]) Hartwich, Neuen Arzneidrogen.

[2]) Michaud, Amer. chem. Journ. 13, S. 572; Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1892, Ref. S. 283, (5) 18, S. 298.

[3]) Cotton, Journ. de Pharm. et de chem.

Oleaceae.

In dieser Pflanzenfamilie können wir auf das Vorkommen von vier Glykosiden hinweisen: Fraxin, Phillyrin, Syringin und Chionanthin.

Fraxin.

Fraxin[1]) ist ein Glykosid, welches in der Rinde von *Fraxinus excelsior, Aesculus-* und *Pavia-*Arten (Paviin) vorkommt. Zur Darstellung wird am vorteilhaftsten die im Frühjahr zur Blütezeit gesammelte Rinde von *Fraxinus excelsior* benutzt. Diese wird zerkleinert, mit Wasser ausgekocht und zur Entfernung von färbenden Bestandteilen mit Bleiacetat versetzt. Aus dem Filtrat wird mit Bleiessig das Glykosid niedergeschlagen, der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die wässerige Flüssigkeit zum Sirup eingedampft. Nach einigen Tagen scheidet sich das Fraxin krystallinisch aus und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Es bildet farblose Nadeln, welche bei 320° unter Wasserverlust zu einer roten Flüssigkeit schmelzen, welche nach dem Erstarren sich in Alkalien mit orangeroter Farbe löst. Bei fortgesetztem Erhitzen entsteht ein in Wasser leicht lösliches, krystallinisches Sublimat. Fraxin ist schwer löslich in kaltem, leicht in heissem Wasser, ziemlich leicht auch in heissem Alkohol, nicht aber in Aether. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen fluoreszieren schön blau, die Fluorescenz tritt besonders auf Zusatz von etwas Alkali hervor und verschwindet bei Säurezusatz. Durch Tierkohle wird das Fraxin seinen Lösungen entzogen.

[1]) Gmelin, Ann. d. Pharm. u. Chem. 34, S. 354; Salm-Horstmar, Pogg. Ann. 97, S. 637; 100, S. 607; 107, S. 327; Stokes, Journ. chem. Soc. 12, S. 126; Rochleder, Wien. Akad. Ber. 40, S. 37; 48, S. 436; Pogg. Ann. 107, S. 331; Würtz, Rep. d. d. Chim. pure 1, S. 473; Körner und Biginelli, Gaz. chim. Ital. 21 II, S. 452; Biginelli, Ber. d. d. chem. Ges. 26 (1893), Ref. S. 596.

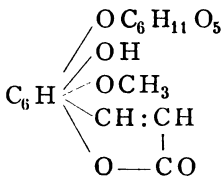
Eisenchlorid fällt die Lösungen zunächst grün und giebt dann einen citronengelben Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Fraxin in Glukose und Fraxetin gespalten:

$$\underset{\text{Fraxin}}{C_{16}H_{18}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Fraxetin.}}{C_{10}H_8O_5} + C_6H_{12}O_6$$

Fraxetin krystallisiert aus Alkohol in farblosen Tafeln, die sich fast gar nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, etwas leichter in Alkohol lösen. In Aether und in Salzsäure ist das Fraxetin löslich. Es schmilzt bei 227° und bildet mit alkalischen Erden grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen. Mit Eisenchlorid entsteht eine grünlichblaue Färbung. Die Formel des Fraxetins unterscheidet sich von der des Aesculetins und des Daphnetins durch einen Mehrgehalt von einer Methoxylgruppe. Bei der Methylierung entsteht Dimethylfraxetin, welches bei 103—104° schmilzt. Diese Verbindung enthält drei Methoxylgruppen. Das Fraxetin ist wie das Aesculetin als ein Cumarinderivat anzusehen und muss nach der Formel

$$C_6H(OH)_2(OCH_3)\begin{cases} CH:CH \\ O \;.\; CO \end{cases}$$

konstituiert angenommen werden. Das Fraxin selbst muss dann wie folgt konstituiert gedacht werden:



Fraxin.

Phillyrin.[1])

Unter diesem Namen wird ein Glykosid beschrieben, das in der Rinde und in geringer Menge auch in den Blättern von *Phillyrea latifolia* L., *Ph. angustifolia* L. und *Ph. medica* L. vorkommt. Später hat Eykman in den Blättern zweier anderer Oleaceae, *Olea Fragans* und *Forsythia suspensa* die Anwesenheit eines Glykosids nachgewiesen, welches mit dem Phillyrin identisch ist. Hierfür wird jedoch eine andere Formel, $C_{26}H_{32}O_{11}$ gegeben, welche also auch an Stelle der älteren Phillyrinformel, $C_{27}H_{34}O_{11}$ angenommen werden muss. Zur Darstellung des Phillyrins wird nach Bertagnini die wässerige Auskochung der Rinde mit Bleioxyd oder mit Kalkhydrat ausgefällt, das Filtrat zur Krystallisation eingedampft und das so erhaltene Glykosid durch Umkrystallisieren gereinigt. Eykman erhielt sein Glykosid, indem er das durch Auskochen mit Wasser und Eindampfen erhaltene Extrakt mit warmem Alkohol erschöpfte. Der Alkohol wurde abdestilliert, worauf sich aus dem mit Wasser verdünnten Extrakt nach längerem Stehen das Glykosid als krystallinische Masse abschied. Durch Ausschütteln der Mutterlauge mit Chloroform kann eine weitere Menge des Glykosids erhalten werden. Zur Reinigung kann man zu der warmen, konzentrierten wässerigen Lösung des Glykosids Ammoniak zusetzen. Die beim Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wird in heissem, absoluten Alkohol gelöst und zu der filtrierten Lösung Aether zugesetzt.

Das Phillyrin krystallisiert entweder in feinen, seidenglänzende Nadeln oder in silberglänzenden Blättchen, welche schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich sind. In kaltem Alkohol ist das Glykosid ziemlich leicht, in

[1]) Carboncini, Ann. d. Pharm. u. Chem. 24, S. 242; Bertagnini, Ebenda 92, S. 109; Bertagnini und de Luca, Ebenda 118, S. 124.

[2]) Eykman, Rec. d. Prav. Chim. des Pays Bas 5 (1886), S. 127.

siedendem Alkohol sehr leicht löslich. In Aether, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist es fast unlöslich; in kochendem Chloroform löst es sich sehr leicht und scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten gelatinös wieder ab. Das wasserhaltige Glykosid schmilzt erst bei 180° (unk.), während das vorher getrocknete Glykosid schon bei 110° schmilzt. Die wässerigen und verdünnt-alkoholischen Lösungen sind geschmacklos und werden durch Eisenchlorid, Kupfersulfat, Quecksilberchlorür und Bleiacetat nicht gefällt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung, tritt keine Reduktion ein, die Lösung färbt sich grün und scheidet einen weissen, krystallinischen Niederschlag ab, welcher wahrscheinlich durch die geringe Löslichkeit des Glykosids in stark alkalischen Flüssigkeiten und Salzlösungen verursacht wird. Mit wenig konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine rotbraune Lösung, welche bei vorsichtigem Erwärmen in Amarantrot und zuletzt in Violett übergeht. Die Flüssigkeit zeigt beim Uebergiessen mit Aether eine blaue Fluorescenz; der Aether selbst bleibt farblos. Löst man das Glykosid in einer grösseren Menge konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht eine anfangs rotbraune, dann rotviolette und blauviolette Farbe, welche beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid in eine schöne Purpurfarbe übergeht und dann beim Verdünnen mit Essigsäure eine grüne Fluoreszenz zeigt. Bei der trocknen Destillation entsteht anscheinend Eugenol und Vanillin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Glykosid in Phillygenin und Glukose gespalten:

$$\underset{\text{Phillyrin}}{C_{26}H_{32}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Phillygenin.}}{C_{20}H_{22}O_6} + C_6H_{12}O_6$$

Das Phillygenin, welches nach Bertagnini die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}C_6$, nach Eykman jedoch die Formel $C_{20}H_{22}O_6$ hat, scheidet sich bei der Spaltung als weiches Harz ab. Bertagnini beschreibt es als weisse perlglänzende Krystalle, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol, Ammoniak und wässerigen Alkalien löslich sind. Eykman

vermutet eine Beziehung zwischen dem Phillyrin und dem Coniferylalkohol.

Syringin,

$C_{17}H_{24}O_9$.

Dieses Glykosid[1]) verdankt seinen Namen dem Vorkommen in *Syringa vulgaris*, es ist aber auch in *Ligustrum vulgare* nachgewiesen worden. Am reichlichsten findet man es in der im März gesammelten Rinde, spurweise in den Knospen, gar nicht in den Früchten dieser Pflanzen. Zur Darstellung wird die Rinde mit Wasser ausgekocht, das Dekokt mit neutralem Bleiacetat ausgefällt, filtriert, das Filtrat entbleit und eingedampft. Aus dem dünnen Sirup scheidet sich das Syringin als ein Krystallbrei aus, welcher ausgepresst, gewaschen und aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wird.

Syringin krystallisiert in langen weissen, geschmacklosen Nadeln, welche sich sternförmig gruppiert ausscheiden und bei 192° schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Wasser wie in Alkohol, nicht in Aether. Beim Erhitzen auf 115° verliert es ein Molekül Krystallwasser. Die alkoholische oder wässerige Lösung nimmt beim Vermischen mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure eine schöne dunkelblaue Farbe an, welche auf Zusatz von mehr Schwefelsäure in Violett übergeht. In Salpetersäure löst sich das Glykosid mit tiefblutroter Farbe; konzentrierte Salzsäure giebt in der Kälte eine farblose Lösung, woraus sich beim Kochen blaue Flocken abscheiden. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Syringin in Syringenin und Glukose gespalten:

$$\underset{\text{Syringin}}{C_{17}H_{24}O_9} + H_2O = \underset{\text{Syringenin.}}{C_{11}H_{14}O_4} + C_6H_{12}O_6$$

[1]) Petroz und Robinet, Arch. f. Pharm. 13, S. 253; Bernays, Ann. der Pharm. und Chem. 49, S. 320; Kromayer, Arch. der Pharm. (2) 105, S. 9; 109, S. 18. 216; 113, S. 19; Polex, Ebenda 17, S. 75; Meillet, Ann. d. Pharm. und Chem. 40, S. 319; Körner, Gaz. chem. Ital. 18, S. 210.

Syringenin bildet eine amorphe, hellrosenrote Masse, welche sich mit kirschroter Farbe in Alkohol, nicht in Wasser und Aether löst. Wird das Syringin mit Kaliumpermanganat oxydiert, so entsteht daraus eine Glykosidsäure, die Glukosyringasäure, $C_{15}H_{20}O_{10}$, vom Schmelzpunkt 208°. Diese Säure krystallisiert in farblosen Nadeln, welche leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Glukosyringasäure wird durch heisse verdünnte Mineralsäuren in Glukose und Syringasäure gespalten:

$$\underset{\text{Glukosyringasäure}}{C_{15}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Syringasäure.}}{C_9H_{10}O_5} + C_6H_{12}O_6$$

Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur entsteht aus Syringin Glukosyringaaldehyd, $C_{15}H_{20}O_9$. Dieses sekundäre Glykosid bildet feine glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln, welche sich schwer in Alkohol, leicht in Wasser lösen. Durch heisse, verdünnte Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Syringaaldehyd und Glukose gespalten:

$$\underset{\text{Glukosyringaaldehyd}}{C_{15}H_{20}O_9} + H_2O = \underset{\text{Syingaaldehyd.}}{C_9H_{10}O_4} + C_6H_{12}O_6$$

Syringaaldehyd bildet kleine, farblose, nach Vanille riechende Krystalle vom Schmelzpunkt 111,5°.

Für die Kenntnis der Konstitution des Syringins giebt uns das chemische Verhalten der Syringasäure einen wesentlichen Aufschluss. Syringasäure giebt mit Jodwasserstoffsäure oberhalb 100° zwei Jodmethylgruppen ab. Mit Natriummethylat und Jodmethyl liefert Syringasäure ein Dimethylderivat, den Methylsyringasäure-Methyläther, $C_{11}H_{14}O_5$, welcher bei 82,5° schmilzt. Beim Verseifen giebt letzterer Methylsyringasäure, vom Schmelzpunkt 168°; diese giebt wieder bei der Destillation mit Kalk das bei 44° schmelzende

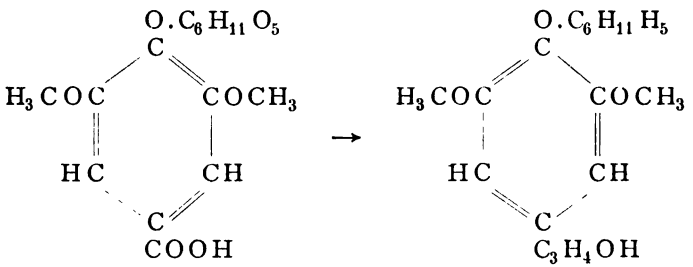
Trimethylpyrogallol, $C_6H_3(OCH_3)_3$. Syringasäure geht bei 225—230° in Dimethylpyrogallol über. Dieses ist löslich in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Die Methylsyringasäure und der Methyläther entstehen synthetisch aus Gallussäuremethyläther. Die dabei erhaltene Trimethylgallussäure erwies sich völlig identisch mit der Methylsyringasäure. Hieraus ergiebt sich für die Syringasäure die Formel:

$$C_6H_2\underset{1}{OH}.COO\underset{4}{H}.\underset{2}{OCH_3}.\underset{6}{OCH_3}$$

und für das daraus erhaltene Dimethylpyrogallol

$$C_6H_2\underset{1}{OH}.\underset{2}{OCH_3}.\underset{6}{OCH_3}.$$

Das Syringasäureglukosid und das Syringin wären dann wie folgt zu formulieren:



Glukosyringasäure — Syringin.

Chionanthin,[1])

$C_{22}H_{28}O_{10}$,

ist das saponinartige Glykosid der Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica*. Zur Darstellung wird die Chionanthusrinde mit Petroläther am Rückflusskühler wiederholt ausgekocht, worauf man die vereinigten Auszüge abdestilliert.

[1]) W. v. Schulz, Pharm. Ztschr. f. Russl. 1893, S. 579; Arb. des Pharm. Instit. Dorpat, Herausg. v. Kobert XIV 1896, S. 113.

Der Rückstand scheidet beim Erkalten eine weisse, teils amorphe, teils krystallinische, Krusten bildende Substanz ab.

Das Chionanthin bildet voluminöse, atlasglänzende, schneeweisse Flitter, die sich in kaltem Wasser sehr schwer löslich erwiesen (1 : 1124). In heissem Wasser löst sich das Chionanthin bedeutend leichter auf, scheidet sich aber schon aus warmer Lösung in Form von dünnen Blättchen aus. Die wässerigen Lösungen reagieren neutral. Bei 110° wird Chionanthin wasserfrei, bei höherer Temperatur wird es rotviolett und schmilzt zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse zusammen.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird es in der Hitze in Zucker und einen rotbraunen, unter 110° schmelzenden, harzigen Körper gespalten.

Loganiaceae.

In *Gelsemium sempervirens* kommt Aesculin vor.

Loganin,

$C_{25}H_{34}O_{14}$.

Loganin[1]) ist ein noch sehr wenig untersuchtes Glykosid aus der Pulpa, in welcher die Samen von *Strychnos nux vomica* liegen. Man kann dasselbe erhalten, wenn man die getrocknete Pulpa mit Chloroform-Alkohol heiss perkoliert; beim Erkalten scheidet sich das Glykosid in fast farblosen, prismatischen Krystallen ab. Ausbeute 4—5 %. Loganin ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger in Chloroform und Aether; es schmilzt bei 215°. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt giebt das Glykosid eine schön rote Farbe, welche beim Stehen in Dunkelviolett übergeht. Als wahrscheinlichste Formel wird $C_{25}H_{34}O_{14}$

[1]) Dunstan und Short, Pharm. Journ. a. Trans. 14, 1883, S. 1025.

angegeben, während die Möglichkeit für die Formel $C_{25}H_{36}O_{14}$ bestehen bleibt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich das Loganin in eine Zuckerart und Loganetin.

Gentianaceae.

In dieser Familie kennen wir einige meist sehr bitter schmeckende Glykoside, von denen hier näher beschrieben sind: Menyanthin, Erythrocentaurin und Gentiopikrin. Weiter soll in den Stengeln von *Swertia Chirata* ein Glykosid, Chiratin,[1]) $C_{26}H_{48}O_{15}$ vorkommen, wofür sich aber als Spaltungsprodukt nicht eine Zuckerart erwähnt findet, sondern nur Opheliasäure und Chiratogenin. Für *Sabbatia Elliotti* wird als charakteristischer Bestandteil ein Glykosid Sabbatin[2]) angegeben.

Menyanthin.

Das Menyanthin[3]) wurde aus dem Kraute von *Menyanthes trifoliata* erhalten.

Darstellung: Die luftrockenen und grobgepulverten Kräuter werden mit Aether oder mit Alkohol extrahiert. Das ätherische Extrakt, welches neben dem Bitterstoffe die Fettsäureester und Farbstoffe enthält, wird mit Wasser von 50—60° C. so lange ausgezogen, bis der Rückstand nicht mehr bitter schmeckt. Die wässerige Lösung wird zur Reinigung mit feuchtem Aluminiumhydroxyd geschüttelt, nach dem Filtrieren im Vacuum konzentriert und zuletzt nach Zusatz von Sand zur Trockne gebracht. Der Trockenrückstand wird mit absolutem Alkohol erschöpft, das Filtrat durch Destillation auf ein kleineres Volumen gebracht und

[1]) Höhn, Arch. Pharm. (2) 139, S. 213; Kemp, Jahresb. f. Pharmac. 1870, S. 91.

[2]) Hartwich, Neuen Arzneidrogen.

[3]) Lendrich, Arch. f. Pharm. 1892, S. 42.

zur Ausfällung der den Bitterstoff noch begleitenden Verunreinigungen mit einem gleichen Volumen Aether gemischt. Durch wiederholte Reinigung der alkoholischen Lösung, welche nach dem Entfernen des Aethers durch Destillation erhalten wird, erhält man eine kaum gelbgefärbte Lösung des Glykosids. Der Alkohol wird hierauf im Kohlensäurestrom abdestilliert. Als Rückstand bleibt so das Glykosid als gelbe, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack zurück. Um aus dem alkoholischen Extrakt von *Menyanthes trifoliata* den Bittersoff zu isolieren, wird dasselbe mit destilliertem Wasser aufgenommen und zunächst mit neutralem Bleiacetat gefällt. Nach dem Absetzen wird filtriert und der Rückstand mit Wasser gut nachgewaschen. Die wässerige Lösung wird hierauf mit Schwefelwasserstoff entbleit, filtriert, der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen verjagt und die freie Essigsäure durch Digerieren mit fein geschlämmtem Baryumcarbonat entfernt. Die filtrierte Lösung wird im Vacuum zuletzt mit reinem Quarzsand zur Trockne gebracht und weiter wie beim Aetherextrakt behandelt. Der nach beiden Methoden erhaltene Bitterstoff ist von gelber Farbe, terpentinartiger Konsistenz, neutraler Reaktion und rein bitterem Geschmack. Im Dampfstrom, in einer Wasserstoffatmosphäre getrocknet, wird er fest und zeigt glasigen Bruch. Er ist leicht löslich in Alkohol und heissem Wasser, scheidet sich aber aus letzterem unter Trübung in öligen Tröpfchen zum grossen Teil wieder aus. Schwer löslich ist er in kaltem Wasser und Aether. Mit Alkaloidreagentien giebt die wässerige Lösung Fällungen. Mit Wismuthjodid-Jodkalium entsteht gelbe, mit Quecksilberjodid-Jodkalium weisse, mit phosphormolybdaensaurem Natron gelbe, mit Jodlösung ebenfalls gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehling'sche Lösung werden reduziert. Fröhde's Reagens giebt mit dem reinen Bitterstoff zuerst eine rotbraune Lösung, die später dunkel und missfarbig wird.

Durch Behandlung mit Baryt- und Kalkwasser in der Wärme, sowie mit verdünnten Säuren verschwindet der

bittere Geschmack, indem Spaltung eintritt. Auch beim Aufbewahren tritt Zersetzung ein. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Pikrinsäure und Oxalsäure. Aus den Analysenzahlen lässt sich die Formel $C_{33}H_{50}O_{14}$ aufstellen.

Bei der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure entsteht Menyanthol und ein Zucker.

Für die einfachste atomistische Verbindung findet man die Formel $C_7H_{11}O_2$; in Wirklichkeit wird aber die Formel des Menyanthols grösser angenommen werden müssen.

Das Menyanthol wird erhalten, wenn man eine heissgesättigte wässerige Lösung des Menyanthins mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, im Kohlensäurestrome der Destillation unterwirft und zwei Drittel überdestilliert. Man erhält so ein trübes, mit Oeltröpfchen vermischtes Destillat von angenehm süsslich-aromatischem Geruch. Durch Ausschütteln mit Aether und Trocknen im Exsiccator erhält man das Menyanthol als eine gelbliche, ölige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Dieselbe zeigt saure Reaktion, ausgesprochenen Aldehydcharakter und ist phenolartiger Natur.

Bringt man etwas Menyanthol und Kalilauge zusammen, verdunstet zur Trockne und erhitzt vorsichtig bis zur Schmelze, so erhält man einen Körper, der Phenolreaktion giebt.

Der Zucker ist linksdrehend und giebt mit Phenylhydrazin eine krystallinische Verbindung, welche bei 205° C. schmilzt; er ist gährungsfähig.

Erythrocentaurin.

In *Erythraea centaurium*[1]) wurde ein glykosidischer Körper gefunden, das Erythrocentaurin. Die Darstellung gleicht der des Menyanthins.

[1]) K. Lendrich, Arch. f. Pharmac. 1892, S. 48.

Er wird als eine kaum gefärbte, terpentinartige Masse von rein bitterem Geschmack und neutraler Reaktion erhalten. Beim Trocknen in einer Wasserstoffatmosphäre im Dampfstrom wird derselbe fest und zeigt glasigen Bruch. Das Glykosid ist leicht in Alkohol und heissem Wasser löslich, scheidet sich aber beim Erkalten der wässerigen Lösung zum Teil wieder aus; schwerer ist es in Aether und kaltem Wasser löslich.

Mit Wismuthjodidkalium entsteht in der wässerigen Lösung eine gelbe Fällung, mit phosphormolybdaensaurem Natron gelbe, mit Gerbsäure weisse, mit Jodlösung gelbe Fällung. Goldchlorid und Fehling'sche Lösung werden reduziert. Fröhde's Reagens giebt mit dem reinen Bitterstoff eine rotbraune Lösung, welche später dunkel gefärbt wird. Als einfachste atomistische Zusammensetzung wurde $C_9H_{14}O_5$ gefunden.

Beim Erhitzen mit verdünter Schwefelsäure wird Erythrocentaurin gespalten in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Produkt, das Erythrocentaurol[1] und einen Körper, welcher die Reaktionen der Glykosegruppe giebt, sich aber vom Traubenzucker durch seine Geschmacklosigkeit unterscheidet.

Gentiopikrin,

$C_{20}H_{30}O_{12}$,

ist der glykosidische Bitterstoff aus der Wurzel von *Gentiana lutea* L. Zur Darstellung[1]) wird das alkoholische Extrakt in Wasser gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt. Letztere nimmt das Glykosid auf, welches daraus nach dem Trocknen durch Auskochen mit starkem Alkokol erhalten werden kann. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand mit Wasser gemischt, filtriert und das Filtrat mit Bleioxyd digeriert. Das heisse Filtrat wird durch Schwefelwasser-

[1]) Kromayer, Arch. d. Pharm. (2) 110, S. 27.

stoff entbleit und zum Sirup eingedunstet. Dieser Sirup wird mit Aether durchgeschüttelt und die nach einiger Zeit entstandene Krystallmasse aus heissem Wasser umkrystallisiert. Den bei der Behandlung mit Tierkohle nicht aufgenommenen Teil des Glykosids kann man erhalten, wenn man die Flüssigkeit mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat entbleit, eindampft und in Alkohol aufnimmt. Durch Zusatz von Aether und Verdampfen der alkoholischen Aetherlösung gewinnt man dann das Gentiopikrin. Es bildet farblose, stark bitterschmeckende, bei 120—125° schmelzende Nadeln, welche leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Aether löslich sind. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine farblose Lösung, die beim Erwärmen schön karminrot wird. Die ammoniakalische Silberlösung wird in der Hitze reduziert, nicht aber die Fehling'sche Lösung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Gentiopikrin gespalten in Zucker und amorphes Gentiogenin. Nach Kromayer findet hierbei Wasserabspaltung statt:

$$\underset{\text{Gentiopikrin}}{C_{20}H_{30}O_{12}} = \underset{\text{Gentiogenin.}}{C_{14}H_{16}O_5} + C_6H_{12}O_6 + H_2O$$

Apocynaceae.

Die bekanntesten Glykoside dieser Familie sind das Strophanthin, das Ouabaïn, das Cerberin, das Thevetin und das Plumierid. Weiter sind hier beschrieben das Urechitin, das Urechitoxin, das Thevetosin, das Carissin und das Apocyneïn; als glykosidhaltig sind endlich die folgenden Apocynaceae beschrieben: *Allamanda cathartica* L.,[1]) *Willughbeia firma* Bl.,[2]) *Willughbeia javanica* Bl., *Pottsia cantoniensis* H. und A.,[3]) *Aganosma caryophyllata* G. Don.,[4]) *Beaumontia*

[1]) Greshoff, Tweede Verslag v. h. Onderz. n. d. Plantenstoffen v. Nederl. Indië Batavia 1898, S. 118.

[2]) Ebenda, S. 119. [3]) Ebenda, S. 123. [4]) Ebenda, S. 125.

multiflora T. und B.,[1]) *Kickxia arborea* Bl.[2]) und *Tabernanthe Iboga* Baill.[3])

Apocyneïn.

Apocyneïn[4]) ist aus *Apocynum cannabinum* L. erhalten worden. Es ist in seinen Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen dem Neriin und dem Digitaleïn ähnlich.

Carissin.

Ein von Maiden und Smith aus der Rinde von *Carissa ovata* var. *stolonifera* isoliertes Glykosid, welches sich ähnlich dem Strophanthin verhält.

Strophanthin.

Unter diesem Namen wurden zuerst zwei krystallinische Verbindungen aus den Samen von *Strophanthus Kombé* und ein amorphes Präparat aus den Samen von *Strophanthus hispidus* beschrieben. Um deutlich zu sein, sollen hier bei diesen Besprechungen die Namen der Verfasser eingeschaltet werden. Arnaud[5]) und später Kohn und Kulisch[6]) benutzten zur Darstellung ihres Strophanthins die Kombésamen. Diese wurden zunächst von dem langgestielten, federigen Schopfe sorgfältig befreit, möglichst fein zerstossen und im Soxhlet'schen Apparate mittelst Petroläthers vom fetten Oel befreit. Nach dem Trocknen wurde alsdann mit 70prozentigem Alkohol ausgezogen, die Auszüge wurden mit

---

[1]) Ebenda, S. 126. [2]) Ebenda, S. 127. [3]) Hartwich, Neuer Arzneidrogen., S. 330.

[4]) Te Water, Arch. f. Exp. Pathol. 16, S. 61.

[5]) Arnaud, Compt. rend. 107 (1888), S. 1162; Journ. d. Pharm. 19 (1889), S. 245; Hardy und Gallois, Journ. d. Pharm. 26 (1877), S. 177.

[6]) Kohn und Kulisch, Ber. d. d. chem. Ges. 31 (1898), S. 514; Monatsh. f. Chemie 19 (1898), S. 385; Chem. Ctrbl. 1898, II, S. 1029.

basischem Bleiacetat und Bleihydroxyd gefällt, das Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit und im Vacuum eingeengt. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Roh-Strophanthin in krystallisiertem Zustande erhalten. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren entstand ein rein weisses, mikrokrystallinisches Produkt, welches der Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ entspricht. Da das Präparat leicht Wasser anzieht und mehrere Hydrate bildet, ist der Schmelzpunkt schwer zu bestimmen; nach Kohn und Kulisch liegt derselbe wahrscheinlich bei 179°.

Das Strophanthin schmeckt bitter, löst sich in 43 Teilen Wasser von 18°, ziemlich leicht auch in Alkohol, nicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die wässerige Lösung ist optisch inaktiv. Das Merck'sche Strophanthin ist mit diesem identisch. Bei der Methoxylbestimmung wurde Methoxyl nachgewiesen, die gefundene Menge ist jedoch bedeutend kleiner, als die aus den Analysen berechnete Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ für ein Methoxyl verlangt. Kohn und Kulisch sprechen die Vermutung aus, dass in der untersuchten Substanz vielleicht ein Gemenge einer methoxylhaltigen und einer methoxylfreien Verbindung vorliegt. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Acetylverbindung, $C_{21}H_{44}O_8(OCOCH_3)_4$. Bei der Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Strophanthidin und ein Zucker oder Zuckergemisch, dessen Zusammensetzuug nicht bekannt ist. Derselbe reduziert zwar die Fehling'sche Lösung, ist aber jedenfalls keine Glukose. Das Strophanthidin, $C_{19}H_{28}O_4$ oder $C_{28}H_{40}O_6$, bildet feine, weisse Nadeln, welche bei 195° schmelzen und sich in Alkohol lösen. Das Strophanthidin ist sehr hygroskopisch, löst sich aber nicht in Wasser.

Fraser[1]) und nach ihm Feist[2]) beschrieben ein krystallisiertes Strophanthin, welches von dem oben beschriebenen verschieden ist. Fraser erhielt dasselbe, indem er die vom

[1]) Fraser, Pharm. Journ. Trans. 16, S. 109; 18, S. 6 u. 69; 20, S. 328.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31 (1898), S. 534.

fetten Oel befreiten Samen von *Strophanthus Kombe*[1]) mit 70prozentigem Alkohol extrahierte, den Rückstand mit Wasser aufnahm und mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses fällte. Der Niederschlag wurde mit Bleioxyd eingetrocknet, der Rückstand mit Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung das Strophanthin mit reichlichen Mengen Aethers niedergeschlagen. Feist hat das von ihm untersuchte Produkt aus dem Handel bezogen; es soll jedoch auch von Kombesamen herrühren und in seinen Eigenschaften mit dem von Fraser beschriebenen völlig übereinstimmen. Die wässerige 1prozentige Lösung ist optisch aktiv. Dieses Strophanthin absorbiert Luftfeuchtigkeit und bildet ebenfalls mehrere Hydrate. Das wasserfreie Produkt soll der Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ entsprechen.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich mit Strophanthin sogleich grünlich bis orange, dann schnell rot bis rotbraun, beim Erwärmen dunkelbraun und zuletzt grün. Auch nach Wasserzusatz tritt die Grünfärbung schnell ein, ebenso nach Zugabe einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid.[2]) Setzt man zu einer Lösung des Strophanthins in konzentrierter Schwefelsäure einen Tropfen Furfurolwasser, so färbt sich die Mischung rotviolett (0,00002). Im Spectrum erkennt man dann ein gut begrenztes Band in Gelborange von 600—550 μ, ein weniger scharf begrenztes Band in Blaugrün von 500—480 μ, endlich wird auch das violette Ende bis 450 μ absorbiert. Konzentrierte Salzsäure löst das Strophanthin anfangs farblos, später erscheint ein grünlicher Schimmer, beim Erwärmen gelbgrüne Färbung und zuletzt Abscheidung des gefärbten Produktes. Eine Lösung von Phenol in starker Salzsäure löst beim Erwärmen violett, später grün. Strophanthin wird durch Gerbsäure und Jodkalium aus seiner Lösung gefällt.

[1]) Fraser betrachtete diese Species nur als eine Varietät von *Strophanthus hispidus* und sprach daher fälschlich von Hispidussamen.

[2]) Helb, Journ. d. Ph. et de Ch. T. 16, S. 23.

Bei der Spaltung mit verdünnten Säuren entsteht neben Strophanthidin ein Gemisch von Kohlenhydraten, welches, wenn überhaupt, nur minimale Mengen Glukose enthält. Dieses Gemisch enthält zunächst ein in Methylalkohol unlösliches, weisses, mikrokrystallinisches Kohlenhydrat vom Schmelzpunkt 207° und der Zusammensetzung $C_{13}H_{21}O_{10}$ Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso ziemlich leicht in heissem Aethylalkohol und Aceton, fast unlöslich in Aether und Ligroïn. Er reduziert Fehling'sche Lösung nur nach längerem Kochen, vereint sich nicht mit Phenylhydrazin, gährt nicht direkt mit Hefe und besitzt schwache Rechtsdrehung: $[\alpha]_D = -8{,}24°$ in 5,76 prozentiger Lösung. Bei der Oxydation entsteht reichlich Oxalsäure, aber weder Zuckersäure noch Schleimsäure. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 120° entsteht ein die Fehling'sche Lösung leicht reduzierender Körper. Beim Benzoylieren entsteht ein Dibenzoat vom Schmelzpunkt 136° und ein zweiter Körper vom Schmelzpunkt 68°, der vielleicht ein Tribenzoat ist. Nach ihrem ganzen Verhalten vermutet Feist, dass diese Verbindung $C_{13}H_{21}O_{10}$ als ein methylierter (homologer) Zucker angesehen werden muss, der aber weniger Sauerstoff enthält, als einer Saccharose zukommt. Als drittes Spaltungsprodukt wurde ein in weissen Flocken fällbarer, bei 95° schmelzender Zucker gefunden, der die Fehling'sche Lösung leicht reduziert, aber wahrscheinlich als ein Gemisch zu betrachten ist.

Strophanthidin, $C_{26}H_{38}O_7$, bildet einen schön krystallisierenden, in Wasser, Aether, Ligroïn unlöslichen, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslichen, neutralen Körper. Sein Schmelzpunkt liegt bei 169—170°; er zersetzt sich bei 176° unter Aufschäumen, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann erst bei 232°. Das getrocknete Strophanthidin absorbiert leicht Feuchtigkeit; es enthält $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser, von dem es ein Molekül über Schwefelsäure verliert; das letzte halbe Molekül ist aber schwer zu vertreiben ohne dass Zersetzung eintritt.

Strophanthidin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blass ziegelroter Färbung; beim Verdünnen mit Wasser entsteht eine weisse Fällung. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Benzoësäure, mit Permanganat in alkalischer Lösung Oxalsäure und Essigsäure. Beim Kochen mit Kalilauge wird das Strophanthidin gespalten und liefert dabei zwei Körper, welche sich durch verschiedene Löslichkeit in Methylalkohol trennen lassen. Das Hauptprodukt ist eine hellgelbe, mikrokrystallinische, bei 294° unter Zersetzung schmelzende Verbindung von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $C_{24}H_{30}O_5 + 1^1/_2 H_2O$. Dieser Körper, welcher sich mit tiefvioletter Farbe in Schwefelsäure löst, muss als Lacton einer Säure aufgefasst werden. Das zweite Produkt der Spaltung mit Kalilauge ist eine weisse, in Nadeln krystallisierende, bei 198,5° schmelzende Verbindung. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine ziegelrote Lösung, welche sich vom Rande aus mit einem grünen Ring umgiebt und auf Zusatz von Wasser blaugrüne Flocken fallen lässt. Seine prozentische Zusammensetzung führt zur einfachsten Formel $(C_7H_{10}O_2)x$. Mit Brom giebt das Strophanthidin zwei Verbindungen, $C_{39}H_{51}Br_5O_{10}$ und $C_{39}H_{33}Br_{11}O_4$. Bei der Oxydation mit Brom und Natronlauge entsteht eine Verbindung $C_{39}H_{54}Br_2O_{10}$.

Ein amorphes Strophanthin erhielt Thoms[1]) in folgender Weise aus den Samen von *Strophanthus hispidus*: Die durch Pressen und Ausziehen mit Petroläther vom fetten Oel befreiten Samen wurden kalt mit 70 prozentigem Alkohol extrahiert, der Auszug wurde durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Der wässerige Auszug wurde solange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung entstand, aus dem Filtrat wurde dann durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfat das überschüssige Blei ausgefällt und nun durch Eintragen von gepulvertem Am-

[1]) H. Thoms, Ber. d. d. chem. Ges. 31, (1898), S. 271.

moniumsulfat in grossem Ueberschuss das Strophanthin vollkommen abgeschieden. Derselbe Körper wurde auch aus dem alkoholischen Auszug nach dem Fraser'schen Verfahren erhalten.

Neriodoreïn und Neriodorin.

Dies sind nach Greenish[1]) zwei Glykoside, welche in der Rinde und in den Samen von *Nerium odorum* vorkommen. Die zerkleinerte Droge wird während mehrerer Tage mit Alkohol erst in der Kälte, nachher bei ungefähr 35° stehen gelassen. Das Filtrat wird eingeengt und mit Wasser gemischt; zu der milchig trüben Flüssigkeit wird gepulverter Lehm zugesetzt und filtriert. Das Filtrat wird zu einem kleinen Volumen eingedampft und zur Entfernung der öligen Substanz mit Petroläther ausgeschüttelt. Alsdann wird die Flüssigkeit mit Chloroform ausgeschüttelt. Es entsteht dabei eine gefärbte Schicht, welche zwischen der wässerigen Lösung und dem Chloroform schwimmt. Die ölige Schicht wird abgetrennt und über Schwefelsäure getrocknet. Diese Substanz, welche sehr bitter ist, löst sich nicht in Chloroform, leicht in Wasser und wird mit dem Namen Neriodoreïn bezeichnet. Die wässerige Lösung wird abermals mit Chloroform ausgeschüttelt und man erhält nach dem Verdunsten des Chloroforms das zweite Glykosid, Neriodorin.

Neriodoreïn bildet ein amorphes, citronengelbes Pulver von intensiv bitterem Geschmack. Es ist unlöslich in Petroläther, Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol und Essigäther, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine rotbraune Farbe, an den Rändern in Violett, allmählig in Gelbbraun übergehend. Konzentrierte Schwefelsäure und Zucker geben anfangs

[1]) Pharm. Journ. Trans. 3 11, S. 873.

die gleiche Farbe, welche jedoch in Violettblau übergeht. Zusatz von Salpetersäure ändert die Farbe in Gelb.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird Neriodoreïn gespalten; es entsteht ein die Fehling'sche Lösung reduzierender Körper und eine zweite, gelbgefärbte Verbindung. Wird letztere mit Alkohol behandelt, so löst sich ein gelber Körper und es bleibt eine farblose, in Nadeln krystallisierende Verbindung zurück. Die krystallisierende Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether, Alkohol und Alkalien, löslich aber in Chloroform. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten eine gelbe, amorphe Substanz, löslich in Chloroform, Alkohol und siedendem Wasser.

Neriodorin bildet eine hellgelbe, durchsichtige, firnisartige Masse, leicht löslich in Chloroform, schwer in kaltem, leichter in siedendem Wasser, unlöslich in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird es in gleicher Weise wie Neriodoreïn gespalten unter Bildung einer weissen, krystallinischen Substanz, einer gelben, amorphen Substanz und wahrscheinlich Zucker. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner Farbe, welche mit Bromdämpfen oder Salpetersäure in Violett übergeht. Fröhde's Reagens giebt eine dunkelviolettrote, in Violettblau übergehende Farbe, welche zuletzt schön grün wird.

Bemerkenswert ist, dass das in Wasser unlösliche Neriodorin durch die Anwesenheit von geringen Mengen Neriodoreïn stark hygroskopisch wird.

Rosaginin.[1])

In der Rinde von *Nerium Oleander* L., kommen zwei Glykoside vor, das Rosaginin und das Neriin. Letzteres wird auch neben zwei weiteren Glykosiden, Oleandrin und

[1]) Pieszczek, Arch. d. Pharm. 228 (1890), S. 352.

Nerianthin in den Blättern derselben Pflanze gefunden. Das Rosaginin wird aus der entfetteten Rinde durch Ausziehen mit starkem (97 %) Alkohol erhalten. Der Alkohol wird abdestilliert, der Rückstand filtriert und in einer flachen Schale hingestellt. Das Rosaginin scheidet sich hierbei in kugeligen Warzen von fast farblosen Krystallen aus. Durch Umkrystallisieren wird es schliesslich ganz rein als fast farblose, weiche Krystallmasse erhalten. In gereinigtem Zustande scheidet sich das Glykosid aus verdünnter alkoholischer Lösung als fast farblose Gallerte, bestehend aus den beschriebenen Warzen, aus. Rosaginin ist in Wasser fast gar nicht löslich, ebenso wenig löslich in Petroläther, alkoholfreiem Aether und Chloroform, leicht dagegen in absolutem Alkohol. Es schmilzt bei 171°, und seine Lösungen reagieren neutral. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit rötlichbräunlicher Farbe, welche durch Bromdampf nicht wesentlich geändert wird. Konzentrierte Salzsäure löst das Glykosid mit gelber Farbe; beim Erhitzen trübt sich die Lösung und wird schmutzig gelb. Beim Kochen der verdünnt-alkoholischen Lösung nach Zusatz von etwas Salzsäure tritt Spaltung ein unter Bildung von Zucker und einem gelblichen, amorphen, in Alkohol leicht löslichen, harzartigen Körper.

Neriin.[1])

Neriin kommt vor in der Rinde und in den Blättern von *Nerium Oleander*. Es ist in der Mutterlauge enthalten, aus welcher sich das Rosaginin (s. o.) abgeschieden hat. Zur Darstellung wird die Mutterlauge mit Gerbsäurelösung versetzt, so lange noch eine Trübung entsteht. Ein Ueberschuss muss vermieden werden, da ein solcher den Niederschlag leicht wieder löst. Nach einigen Tagen wird der harzige Niederschlag mit warmem Wasser ausgewaschen, auf dem Wasserbade mit Bleiglätte unter Zusatz von ver-

[1]) Schmiedenberg, Arch. f. Exper. Pathol. 16, S. 151; Pieszczek l. c.

dünntem Alkohol längere Zeit erhitzt und schliesslich ausgetrocknet. Diese Masse wird mit 97 prozentigem Alkohol ausgezogen, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand der Ruhe überlassen. Es scheidet sich alsdann noch anwesendes Rosaginin ab. Nachdem dieses abfiltriert ist, wird die Lösung zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, filtriert und mit dem dreifachen Volumen entwässerten Aethers vermischt. Das Neriin scheidet sich als helle, harzartige Masse sehr vollständig ab. Getrocknet bildet es eine schön citronengelbe, amorphe, sehr bitter schmeckende Substanz von neutraler Reaktion, leicht in Wasser und absolutem Alkohol, nicht in Aether und Petroläther löslich. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln. Das Glykosid gleicht in seinen Eigenschaften dem Digitalin. Mit konzentrierter Schwefelsäure und Bromdampf entsteht eine prachtvolle, purpurviolette Färbung, welche beim Stehen in rein Violett übergeht. Die wässerige Lösung wird durch Tannin sowie durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure entsteht neben Zucker ein gelber, amorpher, in Alkohol leicht löslicher, harzartiger Körper.

Oleandrin und Nerianthin

sind zwei angeblich glykosidische Körper, welche neben Neriin in den Blättern von *Nerium Oleander* aufgefunden worden sind. Beide Verbindungen stehen den Digitalisglykosiden sehr nahe. Das Oleandrin giebt bei der Spaltung neben Zucker einen gelben, harzartigen, in Wasser wenig löslichen Körper. Das Nerianthin, welches auch aus ätherhaltigem Wasser krystallinisch erhalten wurde, giebt beim Kochen mit verdünnten Säuren Zucker und einen krystallinischen Körper, Nerianthogenin.

Ouabaïn,

$C_{30}H_{46}O_{12}$.

Ouabaïn[1]) ist ein mit dem Strophanthin in seinen Eigenschaften nahe verwandtes Glykosid, welches in dem Holze von *Acokanthera Ouabaïo* und in den Samen von *Strophanthus glaber* vorkommt. Zur Darstellung wird der unter Zusatz der zur genauen Neutralisation benötigten Menge kohlensaurem Kalk, bereitete alkoholischen Auszug im Vacuum bis zur Sirupdicke konzentriert. Der Rückstand wird in Wasser von 50° C. gelöst und die filtrierte Lösung im Vacuum zur Trockne verdampft. Man erhält dabei das Ouabaïn als wenig gefärbte, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisieren aus Wasser völlig rein erhalten werden kann. Es bildet farblose, durchscheinende, viereckige Blättchen, welche nach vorhergehendem Erweichen bei 185° schmelzen. In Wasser ist es schwer löslich, leichter in Alkohol von 85 Prozent und in warmem Wasser, nicht in Aether und Chloroform und fast nicht in absolutem Alkohol. Spezifische Drehung $[\alpha]_D = -30°,6$. Der Krystallwassergehalt variiert je nach der Temperatur von 9 bis 1 Molekül. Die krystallwasserfreie Substanz zieht sehr leicht wieder Wasser an; die bei 100° getrocknete Masse enthält immer noch ein Molekül Wasser, welches erst bei 120° entweicht.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure wird das Ouabaïn in Rhamnose und einen harzartigen Körper gespalten:

$$\underset{\text{Ouabaïn}}{C_{30}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Rhamnose.}}{C_6H_{12}O_5} + C_{24}H_{36}O_8$$

Die Spaltung tritt nicht ein durch Emulsin und Diastase. Das harzige Spaltungsprodukt giebt beim Erhitzen auf 135° im Kohlensäurestrom vier Moleküle Wasser ab und bildet

[1]) Arnaud, Compt. rend. 107 (1888) 2, S. 1162; 126 (1898) 1, S. 346, 1208, 1280, 1654, 1873.

dabei ein Anhydrid. Mit kalter, verdünnter Salpetersäure werden krystallisierte Verbindungen erhalten. Wird das Ouabaïn mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. vorsichtig erwärmt und wird dabei dafür gesorgt, dass die Temperatur nicht höher wird als 75°, so erhält man eine in schönen Nadeln krystallisierende Nitroverbindung, $C_{23}H_{24}N_2O_{10}$, welche unter Zersetzung bei 300° schmilzt und leicht krystallisierbare Salze giebt. Mit Salpetersäure von gleicher Stärke in der Kälte behandelt entsteht eine andere, ebenfalls krystallisierte Verbindung, $C_{23}H_{25}NO_8$, welche bei 280° schmilzt und krystallisierte, gefärbte Salze giebt. Bei der Salpetersäurebehandlung entstehen nebenbei noch andere, leicht lösliche Verbindungen und Blausäure. Beim Erhitzen mit Alkali nimmt das Ouabaïn Wasser auf und bildet Ouabaïnsäure:

$$\underset{\text{Ouabaïn}}{C_{30}H_{46}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Ouabaïnsäure.}}{C_{30}H_{48}O_{13}}$$

Die Ouabaïnsäure bildet eine weissgelbe, gummiartige, amorphe Masse, welche langsam aber sehr reichlich löslich ist in Wasser und Alkohol und bei 235° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist eine Glykosidsäure und giebt bei der Hydrolyse ebenso wie das Ouabaïn Rhamnose. Sie ist einbasisch und giebt nicht krystallisierte, in Wasser lösliche Natrium-, Baryum- und Strontiumsalze und ein unlösliches Bleisalz. Mit einer grossen Menge Essigsäureanhydrid erhitzt giebt das Ouabaïn eine Heptacetylverbindung, $C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$. Hierbei scheinen zuerst zwei OH-Gruppen verloren zu gehen, indem ein H_2O abgespalten wird, bevor die sieben Acetylgruppen eintreten. Arnaud schliesst hieraus, dass das Ouabaïn wahrscheinlich neun Hydroxylgruppen enthält, von denen vier dem Rhamnoserest angehören. Mit Alkalien giebt das Ouabaïn sehr leicht lösliche, nicht krystallisierbare Verbindungen, wird es jedoch im molekularen Verhältnisse mit Natrium- oder Kaliumhydroxyd in alkalischer Lösung zusammengebracht, so gelingt es

mikrokrystallinische Verbindungen zu erhalten, welche wahrscheinlich der Formel $C_{30}H_{45}M.O_{12}$ entsprechen. Mit überschüssigem Alkali entstehen immer Verbindungen, welche mehr Metall enthalten.

Ein anscheinend von den hier beschriebenen verschiedener Körper wird von Lewin[1]) unter dem Namen Ouabaïn charakterisiert. Derselbe wurde ebenfalls durch Extraktion des Holzes mit Alkohol erhalten. Die alkoholische Lösung wurde mit Aether gefällt. Das Ouabaïn Lewin's schmeckt sehr bitter und konnte nur amorph erhalten werden; es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich, spezifische Drehung $[\alpha]_D = -32^0$. Die Lösungen in viel konzentrierter Schwefelsäure fluoreszieren in Grün. Bei 180° bläht sich die Substanz und schickt Dämpfe aus. Kocht man sie längere Zeit mit Salzsäure, so scheidet sich ein in Alkohol löslicher Körper, Carissol, ab.

Von Fraser und Tillie[2]) ist unter dem Namen Ouabaïn eine aus einer *Acokanthera*-Art dargestellte, krystallinische, in Wasser und Alkohol lösliche, geschmacklose Verbindung von der Zusammensetzung $C_{30}H_{52}O_{14}$ beschrieben worden. Dieselbe schmilzt bei 184° und giebt mit Silbernitrat und mit Quecksilberoxydulnitrat in Wasser unlösliche Niederschläge.

Plumierid.

In der Rinde von *Plumiera acutifolia* Poir. kommt ein Glykosid vor, dessen Kenntnis zur Zeit noch sehr mangelhaft ist. Es wurde von Merck und von Boorsma[3]) dargestellt, aber die von beiden Forschern erhaltenen Körper wurden nicht als identisch betrachtet, bis A. Franchimont in letzter Zeit die Indentität bewiesen hat. Zur Darstellung

[1]) Lewin, Ber. d. d. Pharm. Ges. 4 (1894), S. 29.

[2]) Fraser und Tillie, Pharm. Journ. a. Transact. 1893.

[3]) Merck, Bericht über das Jahr 1895; Boorsma, Mededeelingen nit s Lands Plantentuin XIII, S. 11; A. P. N. Franckimont, Rec. d. trav. chim. d. P. Bel de la Belgique 18 (1899), S. 334.

wird das alkoholische Extrakt der Rinde in Wasser gelöst, die Lösung durch Behandlung mit Bleiacetat gereinigt, das Filtrat entbleit und eingedampft. Durch Umkrystallisieren aus Wasser kann das Glykosid rein erhalten werden. Das so erhaltene Plumierid enthält Krystallwasser und schmilzt bei 153°. Es bildet kleine, farblose Krystallnadeln von bitterem Geschmack und ist in Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Essigäther löslich. Die Löslichkeit nimmt mit der Temperatur stark zu. Wird das Plumierid aus Amylalkohol oder noch besser aus wasserfreiem Essigäther umkrystallisiert, so erhält man es in farblosen, grossen Krystallen, welche kein Krystallwasser enthalten, sich sehr schwer in wasserfreiem Essigäther lösen und nicht schmelzen. Beim Kochen mit Wasser und auch schon unter dem Siedepunkt zersetzt sich das Plumierid unter Bildung einer schwarzen, amorphen Substanz. Die Lösung nimmt dabei Säurereaktion an und reduziert die Fehling'sche Lösung. Da nun eine alkalische Lösung des Plumierids sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in gleicher Weise zersetzt, liegt hier die Möglichkeit vor, dass die Zersetzung mit Wasser auf die Alkalinität des benutzten Glassgefässes zurückgeführt werden muss. Das Molekulargewicht der wasserfreien Substanz ist 537—572, die Formel ist noch nicht sichergestellt. Beim Behandeln des Plumierids mit alkalischen Flüssigkeiten tritt schon in der Kälte Zersetzung ein. Es bildet sich dabei eine gut krystallisierbare Säure: die Plumieridsäure, welche selbst noch ein Glykosid ist und demzufolge beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Bildung von Glukose gespalten wird. Plumieridsäure ist wenig löslich in kaltem Wasser und Methylalkohol, fast nicht in kochendem Alkohol. In Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich gar nicht. Sie schmilzt nicht und zersetzt sich über 200°. Die wässerige Lösung schmeckt nicht bitter, die Baryumsalze sind in Wasser löslich. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird sie unter Bildung von Glukose gespalten. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine dunkelgelbe Farbe, die

Lösung wird nach längerer Zeit blauviolett und giebt einen schwarzgrünen Niederschlag.

Agoniadin,[1]) das Glykosid aus *Plumiera lancifolia*, kommt in seinen Eigenschaften grossenteils mit dem Plumierid überein und ist wahrscheinlich mit ihm identisch.

Cerberin,

$C_{27} H_{40} O_8$.

Cerberin[2]) ist ein Glykosid der Samenkerne von *Cerbera Odollam* Gaertn. Die Behauptung, das Cerberin sei identisch mit dem Thevetin, wurde später als falsch zurückgewiesen.

Darstellung: Die zerkleinerten Samen werden durch Pressen vom grössten Teile des Fettes befreit und mit 80-prozentigem Alkohol wiederholt während einiger Stunden gekocht. Die alkoholischen Auszüge werden konzentriert, mit etwas Wasser vermischt und von der sich an der Oberfläche absetzenden Fettmenge getrennt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird in grossen Flaschen mit einer reichlichen Quantität Petroläther überschichtet, dann und wann umgeschüttelt und schliesslich ruhig hingestellt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Cerberin in unreinem Zustande auf dem Boden der Flasche ab. Auch kann man vor dem Ausziehen mit Alkohol die vom grössten Teil des Fettes befreiten Samen dreimal mit Wasser auskochen. Die alsdann durch Auskochen mit Alkohol und Abdestillieren des letzteren erhaltene wässerige Flüssigkeit wird direkt zur Krystallisation hingestellt. Das unreine Cerberin kann durch Abwaschen mit Petroläther und wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol, wenn nötig unter Zusatz von Tierkohle,

[1]) Peckolt, Arch. d. Pharm. 192 (1870), S. 34.

[2]) de Vry, Sitz. Ber. der Kais. Akad. d. Wiss., Wien 16. Jan. 1864; Greshoff, Eerste Verslag van het onderzoek naar de plantenstoffen vem Nederlandsck Indië Batavia 1890, S. 70; Plugge, Arch. d. Pharm. 1892, S. 10; Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., 1898, S. 131.

rein erhalten werden. Es empfiehlt sich schliesslich mit Aether auszuschütteln. Das Cerberin bildet glänzendweisse, geruchlose, bitterschmeckende Krystalle, welche sich durch grosse Verschiedenheit ihrer eigentümlichen Formen auszeichnen und bei 191—192° (korr.) schmelzen. Optisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -67{,}3$. Das Glykosid löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Isobutylalkohol, Amylalkohol, Eisessig, geschmolzenem Phenol und geschmolzenem Urethan, schwer in Aether, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast nicht in Petroläther. Die wässerige Lösung wird von Bleiessig gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Cerberin orangegelb und giebt eine gelbe Lösung. Diese wird vom Rande aus allmählich violett und blau. Zusatz von Aldehyden (Furfurol, Rohrzucker, Vanillin, Heliotropin u. s. w.) beschleunigt oder verstärkt diese Reaktion und giebt zuweilen charakteristische Aenderung der Farbenerscheinungen. Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren giebt gelbe Lösungen. Konzentrierte Schwefelsäure mit Thymol, α-Naphtol oder Glycocholsäure geben Rot- oder Violettfärbung. Bei längerem Kochen des Cerberins in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Schwefelsäure 10/200 im zugeschmolzenen Rohre wird es gespalten unter Bildung von Glukose und Cerberetin. Die Ausbeute an Glukose ist sehr gering, und es ist zur Zeit nicht entschieden, ob dieser Umstand einer sekundären Zersetzung des gebildeten Zuckers oder der Bildung eines dritten Spaltungskörpers zugeschrieben werden muss. Das Cerberetin bildet ein citronengelbes, amorphes Pulver, welches bei 85,5° (korr.) schmilzt. Es ist fast unlöslich in kaltem, etwas leichter löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Benzol, Aether und Chloroform. Die Formel des Cerberins ist $C_{27}H_{40}O_8$, die des Cerberetins $C_{19}H_{26}O_4$.

Neben dem Cerberin kommt in der *Cerbera Odollam* noch ein Chromo-Glykosid vor, welches beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure einen braunen Spaltungskörper liefert, der beim Stehen an der Luft allmählich grün wird.

Thevetin,

$C_{54}H_{84}O_{24}$.

Dieses Glykosid[1]) kommt in den Fruchtkernen von *Thevetia neriifolia* Juss vor. Zur Darstellung werden die zuerst durch Auspressen und Extrahieren mit Aether vom Oel befreiten Samen mit Wasser und schliesslich mit Alkohol ausgekocht. Der konzentrierte alkoholische Auszug scheidet beim Erkalten das Glykosid krystallinisch ab. Thevetin krystallisiert in kleinen Blättchen von bitterem Geschmack, welche bei 170° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig. In Aether ist es unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure giebt eine anfangs rotbraune, allmählich kirschrot und violett werdende Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten unter Bildung von Glukose und Theveresin.

Theveresin, $C_{48}H_{70}O_{17}$, bildet ein weisses Pulver vom Schmelzpunkt 140°, welches sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, nicht in Wasser, Chloroform und Benzol löst. In Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es dieselben Farbenerscheinungen wie das Thevetin.

Thevetosin.

Das Thevetosin ist ein von Herrara[2]) aus den Samen von *Thevetia Yccotli* erhaltenes Glykosid. Die gepulverten Samen werden zuerst von Oel und Extraktivstoffen befreit und sodann mit 85prozentigem Alkohol erschöpft. Die filtrierte alkoholische Lösung wird konzentriert und giebt

---

[1]) de Vry, Nieuw Tydschrift v. d. Pharmac. in Nederland 1884, S. 138; Blas, Bull de l'Acad. rogale de médec. de Belg 3, II, 1868, S. 745.

[2]) Herrara, Pharm. Journ. Transact. 3, 1877, VII, S. 854.

eine Substanz, welche in vierseitigen Prismen krystallisiert. Diese Krystalle sind geruchlos, sehr bitter, unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich dagegen in Alkohol. Beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure spaltet Thevetosin sich in Glukose und einen harzigen Körper.

Urechitin und Urechitoxin

sind angeblich glykosidische Körper[1]) aus den Blättern von *Urechitis suberecta.* Das Urechitin krystallisiert in bitterschmeckenden Nadeln, welche fast unlöslich sind in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Chloroform, Benzol und Aether. Beim Erwärmen über 38° geht es in das zweite Glykosid, das Urechitoxin über. Letzteres, welches aus den bei 100° getrockneten Blättern erhalten wird, ist ebenfalls krystallinisch, löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in Aether und Benzol. Aus den Mutterlaugen des Urechitoxins wurde noch ein amorphes Urechitoxin erhalten. Das Urechitoxin spaltet sich beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Zucker und Urechitoxetin. Für Urechitin wird die Formel, $C_{28}H_{42}O_8$, für Urechitoxin die Formel $C_{13}H_{20}O_5$ angegeben.

Asclepiadaceae.

In dieser Familie kommen mehrere glykosidenthaltende Pflanzen vor, aber nur einige der Glykoside sind eingehender untersucht worden. Neben den hier beschriebenen Verbindungen: Condurangin, Vincetoxin, Periplocin, Gymneminsäure, Asclepiadin und Sarcolobid können erwähnt werden: ein glykosidisches Harz in *Cosmostigma racemosum* Wight,[2]) ein bitterschmeckendes Glykosid in

[1]) Bowrey, Journ. Chem. Soc. 1878, 1, S. 252.

[2]) Hartwich, Neuere Arzneidrogen, S. 115.

Daemia extensa R. Br.[1]) und glykosidische Körper in *Dregia volubilis*,[2]) *Tylophora tenerrima* Wight[3]) und *Wattakaka viridiflora* Hssk.[4])

Asclepiadin.[5])

In *Asclepia tuberosa, A. Cornuti Decaisne, A. currasavica, A. incarnata* und wahrscheinlich auch in *Morrenia brachystephana* kommt ein gelbes, amorphes, bitterschmeckendes Glykosid vor. Dasselbe färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure braun bis schwarzbraun, mit Salpetersäure nach einiger Zeit schwach rosenrot. Mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Zucker und Asclepin.

Condurangin.

Mit dem Namen Condurangin wird eine glykosidische, nicht einheitliche Substanz bezeichnet, welche zuerst von Vulpius[6]) aus der Rinde von *Gonolobus Condurango* dargestellt wurde. Neben diesem Condurangin hat Jukna[7]) noch ein Harzglykosid aus der Condurangorinde erhalten.

Zur Darstellung wird die grobgepulverte Rinde mit einprozentiger Kalkmilch zum steifen Brei angerührt und derselbe durch Percolation mit kaltem Wasser erschöpft. Der klare Auszug wird mit Chlornatrium gesättigt, der entstandene Niederschlag auf einem Filter mit konzentrierter Chlornatriumlösung gewaschen und nach dem Trocknen

---

[1]) Hartwich, Neuere Arzneidrogen, S. 122.

[2]) Ebenda, S. 130.

[3]) Greshoff, Tweede Versl. v. h. Onderz. naar de Plantenstoffen van Nederlandsch Indië, Batavia 1898, S. 146.

[4]) Ebenda, S. 148.

[5]) Amer. Journ. of Pharm. 1881, S. 435; 1889, S. 113.

[6]) Arch. f. Pharm. (3) 23 (1885), S. 299.

[7]) G. Jukna, Arb. des Pharm. Instit. Dorpat. Herausgeg. v. Kobert IV (1890), S. 81.

mit Chloroform ausgezogen, wobei das Condurangin in Lösung geht. Die Ausbeute ist 0,9—1,2%.

Das Condurangin stellt ein schwach gelblich gefärbtes, amorphes Pulver von aromatisch bitterem Geschmack dar, welches in Wasser, Aethylalkohol, Amylalkohol und Chloroform löslich ist. Wird es in einem ihm gleichen Gewichte Weingeist gelöst, setzt man so lange Aether zu, als noch eine Trübung entsteht und schüttelt die Mischung mit ihrem halben Volumen Wasser, so enthalten die beiden sich bildenden Flüssigkeitsschichten zwei verschiedene Körper. Etwa fünf Sechstel der Substanz findet man in der wässerigen Schicht, während der in Aether übergegangene Teil nicht in Wasser löslich ist. Der in Wasser unlösliche Teil des Condurangins löst sich in einer wässerigen Lösung des in Aether unlöslichen Teils. Beide Anteile sind sowohl in Alkohol wie in Chloroform löslich. Die wässerige Lösung des wasserlöslichen Körpers trübt sich beim Erwärmen, ganz besonders thut dies aber die Lösung der beiden vereinigten Teile, so dass schon ein Gehalt von zwei Prozent genügt, um die Flüssigkeit noch weit unter dem Siedepunkt des Wassers in eine ziemlich feste Gallerte zu verwandeln. Sowohl Trübung als gallertartiger Zustand verschwinden nach einiger Zeit wieder vollständig bei niederer Temperatur. (Vergleiche in dieser Hinsicht mit Vincetoxin). Wird die oben erwähnte, durch Erwärmen in eine Gallerte verwandelte Lösung des Condurangins längere Zeit gekocht, so verflüssigt sich die entstandene Gallerte wieder und scheidet sich auf der Oberfläche der klaren Lösung ein zusammengeballter Körper aus. In der wässerigen, heiss filtrierten Flüssigkeit sind 23,31% der ursprünglichen Substanz in Lösung geblieben, während sich 76,69% ausgeschieden haben. Der gelöste Teil ist physiologisch unwirksam, die wässerige Lösung desselben trübt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nur wenig und liefert dabei nur 19,3% Glukose. Der in heissem Wasser unlösliche Anteil löst sich in kaltem Wasser allmählich (10—12 Stunden) wieder

auf, auch ohne Anwesenheit des löslichen Anteiles. (Unterschied von dem durch Aether aus der wässerigen Conduranginlösung getrennten Anteile). Derselbe ist giftig. Die wässerige Lösung giebt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wiederum eine Gallerte, welche sich beim weiteren Kochen unter Abscheidung eines harzigen Körpers verflüssigt und dabei 11,85% Glukose liefert. Man kann also in dem Condurangin mehrere Glykoside annehmen, welche in ihren Lösungsverhältnissen sowie in ihrer physiologischen Wirkung verschieden sind.

G. Carrara[1]) hat aus der Condurangorinde drei verschiedene Körper dargestellt, von denen zwei als Glykoside zu betrachten sind. Er erhielt zuerst aus der Rinde einen in Alkohol löslichen und einen in Alkohol unlöslichen Teil. Der in Alkohol unlösliche Teil liess sich wieder durch Aether in zwei Teile zerlegen. Der in Aether lösliche Teil soll kein Glykosid sein; der in Aether unlösliche Teil ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heissem Alkohol und schwer löslich in Wasser. Er schmilzt bei 112° und liefert beim Erhitzen mit verdünnter Säure eine Zuckerart. Seine Formel ist $C_{40}H_{74}O_6$ und das Glykosid liefert mit Benzoylchlorid ein Derivat von der Zusammensetzung $C_{40}H_{73}O_6C_7H_5O$.

Carrara[2]) zerlegte ebenfalls das Condurangin in einen in Wasser unlöslichen Teil von der Zusammensetzung $C_{20}H_{28}O_7$ und vom Schmelzpunkt 60—61° und einen in Wasser löslichen Teil, welcher bei 134° schmilzt und nach der Formel $C_{18}H_{28}O_7$ zusammengesetzt ist.

Die wässerige Lösung des Condurangins schäumt stark beim Schütteln und schimmelt beim längeren Aufbewahren.

Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung des Condurangins wird bei Anwesenheit einer Mineralsäure durch Jodkalium braun, durch Kaliumquecksilberjodid und Tannin

[1]) Gazz, Chim. XXI (1891), S. 204—212; Ber. d. d. chem. Ges. 1891, R. 565.

[2]) Gazz, Chim. XXII, 1892, S. 236—242; Ber. d. d. chem. Ges. 1892, R. 468.

weiss gefällt. Pikrinsäure fällt die Lösung nicht. Auch wird das Condurangin durch Chlornatriumüberschuss aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden. Die nicht zu verdünnte wässerige Lösung wird auch durch Ammoniumkarbonat, Kaliumacetat sowie durch die Sulfate von Magnesium, Eisen und Kupfer gefällt. Das Condurangin nähert sich in seinem ganzen Verhalten sehr dem Vincetoxin, scheint aber hiermit nicht identisch zu sein. Bei der Spaltung mit verdünnten Mineralsäuren wird ungefähr 13% Zucker gebildet neben einem in Wasser unlöslichen, amorphen, harzartigen Körper von rotbrauner Farbe, welcher wahrscheinlich ein Gemisch verschiedener Verbindungen ist. In Alkohol, Aether und Chloroform ist er vollständig löslich.

Das Harzglykosid der Condurangorinde wird erhalten,[1]) wenn man die Rinde, nachdem sie vorher mit Wasser ausgezogen war, nochmals mit 95%igem Alkohol extrahiert. Nach Verdunsten der grünlichen, alkoholischen Lösung bis zur Konsistenz eines dicken Sirups und Erkalten des Rückstandes stellt letzterer eine harzige, feste, in dicken Lagen dunkelgrüne, in dünnen gelblichgrüne Masse dar, welche sich pulverisieren lässt. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol löslich, ebenfalls in Eisessig, konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie beim Kochen und gleichzeitigen Schütteln mit stark verdünnten Lösungen von Aetzkali, Aetznatron, Ammoniak und kohlensaurem Natron. Benzin nimmt den grössten Teil, Petroleumäther dagegen nur einen kleinen Teil davon auf, während Wasser und verdünnte Säuren das Harzglykosid ganz ungelöst lassen. Die Spaltung mit verdünnten Säuren geht sowohl in wässeriger wie in alkoholischer Lösung sehr schwer vor sich.

Von den Reaktionen des Condurangins und des Harzglykosids erwähne ich noch folgende: konzentrierte Schwefelsäure löst beide Körper mit tiefroter Farbe auf, die immer

[1]) l. c. S. 102.

dunkler, zuletzt dunkelbraun wird. Durch Zusatz von Kaliumbichromat färbt sich die Lösung grün, dagegen wird durch Zusatz von einigen Tropfen rauchender Salpetersäure die dunkelbraune Lösung hellrot, durch weiteren Zusatz von rauchender Salpetersäure gelbrot. Rauchende Salpetersäure löst beide Glykoside mit anfangs gelblicher Farbe auf, die darauf rot und immer dunkler wird, zuletzt in eine dunkelviolette übergeht; beim Erwärmen wird die Lösung hellgelb, durch Zusatz von Kaliumbichromat grün. Konzentrierte Schwefelsäure löst beide Glykoside gelb auf; durch Zusatz von Kaliumbichromat entsteht eine grüne Färbung. Konzentrierte Salzsäure löst das Condurangin zum Teil mit grünlicher, beim Erwärmen dunkelgrüner Farbe auf. Konzentrierte Essigsäure löst beide Glykoside mit grünlicher Farbe auf.

Gymneminsäure,

$C_{32} H_{55} O_{12}$.

Dieses Glykosid[1]) kommt als Kaliumsalz in den Blättern von *Gymnema sylvestre, G. hirsutum, G. montanum* u. a. vor. Es ist charakterisiert durch seine Eigenschaft auf die Zunge gebracht den Geschmack für Süsses zu vernichten. Gymneminsäure wird erhalten als ein harziger Körper von der Zusammensetzung $C_{32} H_{55} O_{12}$, welcher unlöslich ist in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln. Es ist eine einbasische Säure, schmilzt bei ungefähr 60° und giebt bei höherer Temperatur nach Kreosot riechende Dämpfe. In Alkalien löst sich Gymneminsäure mit schön roter Farbe; die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure sind gleichfalls rot gefärbt. Nach längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure bleibt ein dunkles Harz zurück und die Flüssigkeit enthält einen die Fehling'sche Lösung reduzierenden Körper. Die Lösung des Glykosids wird ge-

[1]) D. Hooper, Chem. News 59, S. 159.

fällt durch Bleiacetat, Ferrichlorid, Silbernitrat und Baryum- und Calciumsalze, nicht aber durch Tannin, Pikrinsäure und Leimlösung.

Periplocin,

$C_{30}H_{48}O_{12}$.

In der Rinde von *Periploca graeca* kommt ein bitterschmeckendes Glykosid[1]) vor. Dasselbe wird daraus erhalten, indem man die gepulverte Rinde wiederholt bei einer Temperatur nicht über 50° C. mit 50prozentigem Alkohol extrahiert. Der Alkohol wird abdestilliert und die sich aus dem restierenden wässerigen Fluidextrakte beim Erkalten abscheidende dickflüssige Masse mechanisch entfernt. Das wässerige Extrakt wird alsdann noch successive mit Petroleumäther, Benzol und Aether ausgeschüttelt, bis es völlig klar geworden eine braunrote Farbe angenommen und seinen spezifischen Bittermandelgeruch verloren hat. Alsdann wird mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und bei möglichst niedriger Temperatur (7—8° C.) mit einer wässerigen Tanninlösung so lange vermischt, als noch eine Trübung eintritt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, mit frisch gefälltem Bleihydroxyd gemischt und dann zuerst mit warmem Wasser und später mit kochendem Alkohol extrahiert. Der wässerige Auszug giebt bei vorsichtigem Abdampfen des Wassers völlig farblose Krystalle des Periplocins. Der alkoholische Auszug hinterlässt beim Abdampfen eine feste, amorphe Masse, die sich beim Lösen in geringen Mengen warmen Wassers ebenfalls in einen Krystallbrei von mikroskopischen Nadeln verwandelt, welche aus Periplocin bestehen. Die wässerige, von dem Tannin-Niederschlage abgeschiedene Flüssigkeit enthält immer noch bedeutende Mengen Glykosid, welche daraus durch Eindampfen, Entfernung der Gerbstoffe durch Bleihydroxyd und Ausschütteln mit Amylalkohol gewonnen

[1]) E. Lehmann, Arch. d. Pharm. 235 (1897), S. 163.

werden können. Das Periplocin krystallisiert in langen, sehr dünnen, feinen Nadeln, welche unter dem Mikroskope als lange, feine Prismen erscheinen. Der Schmelzpunkt liegt bei 205°, bei höherer Temperatur (215°) tritt Zersetzung ein. In Aethyl- sowie in Amylalkohol löst es sich sehr leicht, es hinterbleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel immer als durchsichtige, amorphe Masse, welche durch Lösen in Wasser wieder krystallinisch erhalten werden kann. In Aether und Chloroform löst sich das Periplocin nur spurenweise, fast gar nicht in Benzol und in Petroleumäther. Es dreht das polarisierte Licht nach rechts. Konzentrierte Schwefelsäure färbt bei gewöhnlicher Temperatur die Krystalle des Periplocins erst intensiv braunrot (ziegelfarben), dann tritt Lösung ein und die Flüssigkeit nimmt an den Rändern eine rosa, dann blauviolette und nach 15—20 Minuten eine tief indigoblaue Farbe an, welche sich allmählich der ganzen Lösung mitteilt. Erst nach längerer Zeit (5—6 Stunden) verschwindet die blaue Farbe und geht in schmutzig rosa über. Beim Schütteln des Periplocins mit konzentrierter Schwefelsäure im Probiergläschen erhält man nur eine rosarote Lösung, ebenso verhindert Brom das Eintreten der indigoblauen Färbung. Konzentrierte Salpetersäure löst das Glykosid in der Kälte erst mit schnell verschwindender rosa, dann intensiv gelber Farbe, welche beim Erwärmen noch dunkler und intensiver wird. Durch Cyankalium wird diese Lösung dunkelrot gefärbt. Starke Salzsäure löst das Periplocin anfangs farblos, bald tritt jedoch eine Trübung ein, und die Lösung nimmt eine grünlichblaue Färbung an, die allmählich in hellgelb übergeht, wobei sogleich eine amorphe, bräunliche Masse abgeschieden wird. Konzentrierte Aetzalkalien fällen das Periplocin aus den gesättigten, wässerigen Lösungen in voluminösen, weissen Flocken aus. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Periplocin gespalten in Periplogenin und eine Zuckerart, welche wahrscheinlich Glukose ist:

$$C_{30}H_{48}O_{12} = C_{24}H_{34}O_5 + C_6H_{12}O_6 + H_2O$$
Periplocin Periplogenin.

Periplogenin, $C_{24}H_{34}O_5$, krystallisiert in grossen, langen, monoklinischen Prismen, welche bei 185° schmelzen, sich fast nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Aether und Chloroform lösen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich sogleich mit intensiv indigoblauer Farbe, welche allmählich in rosa übergeht und dann verschwindet. Konzentrierte Salpetersäure, Salzsäure und Aetzalkalien verhalten sich gegenüber Periplogenin wie das Periplocin.

Sarcolobid.

Aus der Innenrinde der *Sarcolobus narcoticus* Span. wird von den Eingeborenen auf Java ein Giftstoff, „Wali Kambing", bereitet. Dieser Giftstoff wurde von Greshoff[1]) benutzt, um daraus das in der Pflanze vorkommende giftige Glykosid zu bereiten. Das Pulver wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, dem Auszug wird das halbe Volum Wasser zugesetzt und der Alkohol abdestilliert. Der Rückstand wird mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres lässt beim langsamen Verdampfen das Glykosid als glänzend weisse, amorphe Masse zurück. Das Sarcolobid löst sich leicht in absolutem Alkohol, schwer in kaltem und warmem Wasser. Die wässerige Lösung schmeckt scharf bitter und giebt mit basischem Bleiacetat einen reichlichen Niederschlag. Lässt man die fein gepulverte Masse während einiger Stunden mit kaltem Wasser stehen, so schwillt dieselbe zu einer halb durchscheinenden, gelatinösen Masse an, welche sich beim Schütteln zwar verteilen lässt, aber nicht löst.

[1]) Tweede Versl. v. h. Onderz. n. d. Plantenst. v. Nederl. Indie Batavia 1898, S. 138.

Vincetoxin.[1])

Dieses Glykosid kommt in zwei Modifikationen in *Cynanchum Vincetoxicum* vor; die eine ist in Wasser löslich, die andere nicht. Zur Darstellung wird das grobe Pulver mit dünner Kalkmilch gemischt und mit kaltem Wasser ausgezogen. Die wässerige Lösung wird mit Natriumchlorid niedergeschlagen, der Niederschlag gesammelt, nach dem Waschen mit salzhaltigem Wasser getrocknet und in Chloroform gelöst. Die Chloroformlösung wird mit Tierkohle behandelt, das Chloroform abdestilliert, der Rückstand in Alkohol gelöst und mit Aether ausgefällt. Das Ganze wird nun mit Wasser geschüttelt, wobei das in Wasser lösliche Vincetoxin in Wasser übergeht, und das in Wasser unlösliche Vincetoxin im Aetheralkohol gelöst bleibt. Das lösliche Vincetoxin ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches ohne zu schmelzen bei 130° anfängt sich zu zersetzen. Es schmeckt süss-bitter, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht in Aether. Durch viele Salze wird es aus seinen Lösungen gefällt; die optische Drehung ist $[\alpha]_D = -50°$. Bei der Spaltung durch verdünnte Säuren liefert es einen nicht krystallisierenden, nicht gährungsfähigen, optisch inaktiven Zucker. Das unlösliche Vincetoxin unterscheidet sich von der vorher beschriebenen Verbindung hauptsächlich durch seine Unlöslichkeit in Wasser, seine Löslichkeit in Aether und seinen Schmelzpunkt, der bei 59° gefunden wurde. Es löst sich jedoch auch in Wasser, wenn gleichzeitig das lösliche Vincetoxin anwesend ist. Obwohl es leicht in Chloroform löslich ist, wird es von chloroformhaltigem Wasser garnicht aufgenommen. Erwähnung verdient noch, dass das Vincetoxin aus seiner Lösung durch Kaliumquecksilberjodid gefällt wird. Dafür ist jedoch die Anwesenheit einer Mineral-

[1]) Tanret, Compt. rend. 100, S. 277; Feneulle, Journ. d. Pharm. (2) 11, S. 305.

säure oder für das unlösliche Vincetoxin Oxalsäure notwendig; bei Anwesenheit von anderen organischen Säuren bleibt die Lösung klar. Für die Zusammensetzung wird die Formel $C_{16}H_{12}O_6$ angegeben, diese bedarf aber noch näherer Bestätigung.

Convolvulaceae.

Die in dieser Familie vorkommenden Glykoside Convolvulin, Jalapin, Ipomoeïn, Turpethin, Tampicin und Pharbitis-Glykosid stehen einander sehr nahe; gesonderter steht das weniger untersuchte Cuscutin.

Convolvulin,

$C_{54}H_{96}O_{27}$.

Das Convolvulin[1]) (Jalapin, Buchner und Herberger; Rhodeoretin, Kayser), das Harzglykosid der Jalapenknollen von *Ipomoea Purga* Hayne ist öfters der Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen, ohne dass bis heute sogar die empirische Zusammensetzung mit Sicherheit feststände. Ich wähle die obenstehende Formel, weil dieselbe grosse Wahrscheinlichkeit durch das Studium der Brom-, Acetyl- und Benzoylderivate gefunden hat. Wir kennen weiter noch die Formel $C_{31}H_{50}O_{16}$ (Mayer), $C_{21}H_{35}O_{10}$ (Kayser), $C_{24}H_{40}O_{12}$ (Laurent), $C_{32}H_{62}O_{16}$ (Taverne) und $C_{61}H_{108}O_{27}$ (Kromer).

Darstellung: Die Knollen werden zerklopft, mit Wasser erschöpft und dann, nachdem sie zu einem Brei zerstampft

[1]) Cadet de Gassicourt, Journ. de Pharm. et de Chem. T. III; Trommsdorf, Neues Journ. f. Pharm. XXV, S. 193; Goebel, Buchner's Rept. I, 9, S. 83; Buchner u. Herberger, Ebenda I, 37, S. 203; Köhler u. Zwicke, N. Jahrb. d. Pharm. 32, S. 1; Kayser, Ann. d. Chem. u. Pharm. 51, S. 81; Laurent, Compt. rend. 35, S. 379; Sandrock, Arch. d. Pharm. 2. 64, S. 160; Mayer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 83, S. 121; 92, S. 125; 95, S. 161; Taverne, Rec. des trav. chim. des Pays Bas 13, S. 187; Kromer, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, S. 726; Hoehnel, Inaug. Dissert., Freiburg 1896.

sind, dreimal mit Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Auszüge werden konzentriert, worauf man durch Wasserzusatz das Harz ausfällt. Der Niederschlag wird solange mit Wasser gewaschen bis letzteres neutral und farblos abläuft. Das Harz wird in Alkohol gelöst, mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und die Lösung mittelst Tierkohle entfärbt. Zur Entfernung von restierenden fett- und harzartigen Fremdkörpern wird das zur Sirupdicke eingeengte Filtrat sechsmal in Alkohol gelöst und jedesmal mit Aether gefällt. Das so erhaltene Convolvulin ist ein rein weisses, amorphes Pulver, unlöslich in Aether, Petroläther, Wasser und Benzol, wenig löslich in Chloroform, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Essigäther. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 150—155°. Das Convolvulin wird durch Kochsalz aus seinen Lösungen gefällt; in Alkalien löst es sich unter Zersetzung. Die alkoholische Lösung reagiert neutral und reduziert die ammoniakalische Silberlösung schon bei sehr gelindem Erwärmen, die Fehling'sche Lösung erst nach vorhergehendem Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren. Mit konzentrierter Schwefelsäure wird das Convolvulin bei einigem Stehen schön rot gefärbt. Bei Einwirkung von Brom entsteht weisses, amorphes Tribromconvolvulin, $C_{54}H_{93}O_{27}Br_3$. Mit Benzoylchlorid wird weisses, amorphes, zwischen 125—131° schmelzendes Tribenzoylconvolvulin gebildet und mit Essigsäureanhydrid weises, amorphes, bei 112—115° schmelzendes Nonacetylconvolvulin, $C_{54}H_{87}(CO.CH_3)_9O_{27}$. Es soll hier erwähnt werden, dass die Acetylverbindung in der Hitze, die Benzoylverbindung dagegen in der Kälte dargestellt wurde, ein Umstand der vielleicht erklären könnte, weshalb beim Acetylieren neun und beim Benzoylieren nur drei Säurereste eingetreten sind. Es scheint auch noch eine andere Acetylverbindung zu bestehen.

Bei der Einwirkung von Alkalien auf Convolvulin entstehen Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$, Purginsäure, $C_{25}H_{46}O_{12}$ und Convolvulinsäure, $C_{45}H_{80}O_{28}$. Diese Spaltung

tritt am besten ein, wenn man die alkoholische Lösung des Convolvulins mit wässeriger Aetzbarytlösung versetzt und die alkalische Lösung solange bei mässiger Wärme stehen lässt, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser verdünnt keine Trübung mehr zeigt.

Purginsäure bildet eine gelbliche, firnissartige Masse, welche äusserst hykroskopisch ist, sich in Wasser mit gelblicher Farbe auflöst und ebenfalls in Alkohol und Aether in jedem Mengenverhältnis löslich ist. Die wässerige Lösung reagiert stark sauer und scheidet beim Erwärmen mit Salzsäure ölige Tropfen ab, während die Lösung alsdann Glukose enthält. Die Purginsäure ist also selber eine Glykosidsäure. Sie giebt mit Baryum ein hygroskopisches Barytsalz, $C_{25}H_{44}O_{12}Ba$ und enthält drei durch Benzoyl vertretbare Hydroxylgruppen, denn mit Benzoylchlorid entsteht eine Tribenzoylpurginsäure, $C_{25}H_{43}O_{12}(CO.C_6O_5)_3$.

Beim Erhitzen der Purginsäure mit verdünnter Schwefelsäure während längerer Zeit mittelst überhitzten Wasserdampfs wird sie in eine nicht krystallisierende Hexoxydecylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$ und Oxylaurinsäure, $C_{11}H_{22}(OH)(COOH)$ gespalten. Das bei dieser Spaltung entstehende Säuregemisch lässt sich leicht zerlegen, da die Decylensäure bei der Destillation mit Wasserdampf überdestilliert, die Oxylaurinsäure jedoch im Destillationskolben zurückbleibt. Die Decylensäure bildet eine wasserhelle, bei 176° siedende Flüssigkeit, welche in Wasser kaum, leicht aber in Alkohol, Aether und Petroläther löslich ist und sauer reagiert. Bei — 25° erstarrt diese Decylensäure zu einer weissen, krystallinischen Masse. Sie bildet ein amorphes Silbersalz, $C_{10}H_{17}O_2Ag$ und ein in weissen Nadeln krystallisierendes Baryumsalz, $(C_{10}H_{17}O_2)_2Ba$. Bei der Jodierung mit Hübl'scher Jodlösung wurde als Jodzahl 82,5 gefunden, wonach also die Säure eine doppelte Bindung enthält. Ueber die weitere Konstitution dieser Decylensäure ist nichts näheres bekannt. Die Oxylaurinsäure wird als eine schwachgelbliche,

von feinen Blättchen durchsetzte, krystallinische Masse erhalten. Sie giebt ein amorphes Silbersalz, $C_{12}H_{23}O_3Ag$ und Kupfersalz, $(C_{11}H_{23}O_3)_2Cu$. Bei der Behandlung mit Hübl'scher Jodlösung, wurde kein Jod absorbiert, die Säure enthält somit keine doppelte Bindung. Mit Benzoylchlorid giebt sie eine Monobenzoyllaurinsäure, $C_{11}C_{22}O(COC_6H_5)COOH$, sie enthält also eine Hydroxylgruppe, wonach sich die Formel $C_{11}H_{20}(OH)COOH$ schreiben lässt.

Convolvulinsäure, $C_{45}H_{80}O_{28}$, lässt sich von der gleichzeitig bei der Spaltung mit Aetzbaryt entstandenen Purginsäure trennen durch ihre Unlöslichkeit in Aether. Sie wird als ein schneeweisses, amorphes, leichtes, staubfeines Pulver erhalten, welches nur wenig hygroskopisch ist, schwach sauer reagiert, leicht löslich ist in Wasser, Eisessig und 90-prozentigem Alkohol, unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol, Chloroform und Essigäther. Convolvulinsäure giebt lösliche Salze, nur das basische Bleisalz ist unlöslich. Convolvulinsaures Baryum, $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ba + 2H_2O$ bildet ein weisses, amorphes Pulver, wie auch das convolvulinsaure Calcium, $(C_{45}H_{79}O_{28})_2Ca$. Die Convolvulinsäure ist somit einbasisch, sie enthält acht Hydroxylgruppen, von denen vier leichter angreifbar sind, als der Rest. Es entsteht mit Benzoylchlorid in der Kälte eine Tetrabenzoylverbindung, $C_{45}H_{76}O_{28}(COC_6H_5)_4$, vom Schmelzpunkt 115° und mit Essigsäureanhydrid eine Octacetylverbindung, $C_{45}H_{72}O_{28}(CO.CH_3)_8$.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird die Convolvulinsäure in Glukose und Convolvulinolsäure gespalten:

$$\underset{\text{Convolvulinsäure}}{C_{45}H_{80}O_{28}} + 5H_2O = 8C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Convolvulinolsäure.}}{C_{15}H_{30}O_3}$$

Convolvulinolsäure, $C_{15}H_{30}O_{31}$, ist eine Fettsäure, die in feinen, dünnen Nädelchen vom Schmelzpunkt 51,5° (Taverne fand 50,5°) krystallisiert. Sie ist sehr wenig löslich in

kaltem Wasser und Petroläther, leicht in heissem Petroläther und Aether, in jedem Verhältnis, in Alkohol. Sie ist eine einbasische Säure, giebt mit Silbernitrat ein amorphes Salz, $C_{15}H_{29}AgO_3$, mit Chlorbaryum ein aus Alkohol in Nädelchen krystallisierendes Baryumsalz, $(C_{15}H_{29}O_3)_2Ba$. Der Aethyläther, $C_{15}H_{29}O_3(C_2H_5)$, krystallisiert in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 22,5°. Da mit Hübl's Jodlösung kein Jod addiert wird, muss die Säure als eine gesättigte angesehen werden. Bei der Reduktion mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor entsteht eine Säure, $C_{15}H_{30}O_2$, welche ein Atom Sauerstoff weniger enthält und als eine nicht normale Pentadecylsäure zu betrachten ist. Obwohl es nicht gelungen ist in das Molekül der Convolvulinolsäure eine Alkyl- oder Acylgruppe einzuführen, ist es sehr wahrscheinlich, dass dieselbe als eine nicht normale Oxypentadecylsäure angesehen werden muss. Diese Ansicht findet nähere Begründung in der Thatsache, dass bei der Oxydation der Convolvulinolsäure ein Auseinanderfallen des Moleküls stattfindet unter Bildung von zwei Säuren mit kleineren Kohlenstoffketten. Bei der Oxydation der Convolvulinolsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ und Methyläthylessigsäure, $C_5H_{10}O_2$. Die Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Convolvulinolsäure}}{C_{15}H_{30}O_3} + 4O = H_2O + \underset{\text{Ipomsäure}}{C_{10}H_{18}O_4} + \underset{\text{Methyläthylessigsäure.}}{C_5H_{10}O_2}$$

Bei der Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 in der Kälte entstehen dieselben Produkte. Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ ist isomer mit der Sebacinsäure; sie bildet eine rein weisse, krystallinische Masse und hat einen Schmelzpunkt von 107° C.

Jalapin (Scammonin),[1]

$C_{34}H_{56}O_{16}$.

Das Harz aus den Knollen der Convolvulaceae *Convolvulus Scammonia* L. und *Jalapa Orizabensis* ist wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Man hat dabei anfangs die aus beiden Pflanzen herstammenden Glykoside als nicht identisch betrachtet und mit dem Namen „Jalapin" das Glykosid der Jalapawurzel, mit „Scammonin" das Glykosid der Scammoniawurzel bezeichnet. Jetzt scheint die Identität beider Glykoside ausser Zweifel zu stehen, obwohl Kromer noch die Möglichkeit annimmt, dass das unter dem Namen Jalapin im Handel vorkommende Produkt nicht von *Jalapa Orizabensis*, sondern von *Convolvulus Scammonia* herrühre, also das wirkliche Glykosid aus *Jalapa Orizabensis* von dem Scammonin verschieden sei. Kromer giebt für beide die Formel $C_{88}H_{156}O_{42}$. Zur Darstellung wird die grobgepulverte Wurzel drei Tage hindurch bei mässiger Wärme mit Alkohol mazeriert. Aus der konzentrierten alkoholischen Lösung wird das unreine Glykosid durch Wasserzusatz abgeschieden. Durch Waschen mit Petroläther und wiederholte Fällung aus Alkohol kann es weiter gereinigt werden.

Das Jalapin ist eine farblose, in dünnen Schichten durchscheinende, amorphe Masse, welche sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Amylalkohol, heisser Essigsäure, Aether und Chloroform löst, schwieriger löslich ist in Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff.

---

[1]) Mayer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 92, S. 125; 95, S. 161, 129; Spirgatis, Ebenda 116, S. 289; Kayser, Ebenda 51, S. 101; Keller, Ebenda 104. S. 63; 109, S. 209; Laurent, Compt. rent. 35, S. 379; Samelson, Inaug. Dissert. Breslau 1883; Poleck, Zeitschr. des Ostenr. apoth. Ver. 1892, S. 391; Kromer, Pharm. Zeitschr. f. Russland 1892, S. 674, 625; Journ. f. pract. Chem. [2] 57, S. 448; Ref. Chem. Centralblatt 1898, II, S. 486; Spirgatis, Arch. d. Pharm. 1894, S. 241, 482; Poleck, Ebenda, S. 315.

Das Jalapin schmilzt bei 131° C. und giebt für die spez. Drehung $[\alpha]_D = -23{,}06$. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine schön purpur- bis amarantrote Farbe. In Alkalien sowie Barytwasser löst sich das Jalapin unter Zersetzung, es wird dabei schon in der Kälte unter Wasseraufnahme in Jalapinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$ übergeführt. Das Jalapin ist somit als das Anhydrid der Jalapinsäure zu betrachten.

Jalapinsäure (Scammonsäure), $C_{34}H_{60}O_{18}$ ($C_{22}H_{44}O_{13}$ Kromer), bildet eine gelbliche, amorphe Masse, welche sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, schwer in Aether löst. Sie ist eine Glykosidsäure, hat stark sauren Charakter und wird durch heisse verdünnte Säuren wie das Jalapin selbst in Zucker und Jalapinolsäure gespalten. Jalapinsäure giebt mit Barytwasser Verbindungen über deren Zusammensetzung das letzte Wort noch nicht gesprochen zu sein scheint. Nach Mayer, Spirgatis und Kromer enthält das Baryumsalz 21,5—21,7 % Baryt und die Säure wäre demnach einbasisch, während Poleck nur eine Verbindung erhalten konnte, welche 26,5 — 26,7 % Baryum enthält und also auf eine Bibasität der Säure hinweisen würde. Bei der Oxydation mit Salpetersäure giebt das Jalapin eine mit der Sebacinsäure isomere Säure, die Ipomsäure, $C_{10}H_{18}O_4$, daneben Kohlensäure und Isobuttersäure. Kaliumpermanganat giebt Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Jalapin gespalten in Zucker und Jalapinolsäure (Scammonolsäure)

$$\underset{\text{Jalapin}}{C_{34}H_{56}O_{16}} + 5H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Jalapinolsäure.}}{C_{16}H_{30}O_3}$$

Nach Kromer soll bei der Spaltung auch eine Valeriansäure entstehen; die Spaltung soll durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{88}H_{156}O_{42} + 8H_2O = 2C_{16}H_{30}O_3 + 4C_5H_{10}O_2 + 6C_6H_{12}O_6.$$

Jalapinolsäure bildet kleine, weisse Krystallnadeln, welche zu Büscheln vereinigt sind und bei 62,5° schmelzen. Sie ist einbasisch. Nach Kromer, der ihr die Formel $C_{16}H_{32}O_3$ beilegt, schmilzt die Jalapinolsäure bei 67—68° und muss als eine Oxyhexadecylsäure aufgefasst werden. Sie giebt ein Silbersalz, $C_{16}H_{31}AgO_3$, einen in glänzenden Blättchen krystallisierenden, bei 50—51° schmelzenden Methylester, $C_{15}H_{30}OHCO_2CH_3$ und einen nadelförmig krystallisierenden Aethylester, $C_{15}H_{30}OHCO_2C_2H_5$ vom Schmelzpunkt 47—48°. Der Aethylester giebt mit Essigsäureanhydrid eine monoacetylierte Verbindung, $C_{15}H_{30}O(CH_3CO)CO_2C_2H_5$ als hellgelbe ölige Masse, welche bei 224—225° siedet. Mit Brom giebt die Jalapinolsäure bisher nicht näher studierte Substitutionsprodukte. Durch Jodwasserstoffsäure wird die Säure zu einer Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ reduziert. Diese Hexadecylsäure schmilzt bei 65—66° und giebt mit Silbernitrat ein Salz der Zusammensetzung $C_{16}H_{31}AgO_2$. Nach Poleck entsteht bei der Oxydation der Jalapinolsäure mit Kaliumpermanganat nur Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Kromer erhielt bei der Oxydation der Jalapinolsäure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Methyläthylessigsäure, Sebacinsäure und eine mit letzterer vielleicht isomere zweibasische Säure, welche bei 89—91° schmilzt. Nach Kromer lässt sich die Konstitution der Jalapinolsäure durch folgende Formel ausdrücken:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH.C_{10}H_{20}COOH.$$

Ipomoëin,

$C_{78}H_{132}O_{36}$.

Dieses Glykosid[1]) ist in gleicher Weise aus der Wurzel von *Ipomoea panduratus* Mayer (*Convolvulus panduratus*) erhalten worden, wie das Jalapin (Scammonin) aus der

[1]) Kromer, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1893, S. 1.

Scammoniawurzel. Es bildet ein weisses, bei 170° schmelzendes, amorphes Pulver, welches sich leicht in Alkohol und Essigsäure, nicht in Wasser, Aether, Chloroform und Petroläther löst. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es wie alle Convolvulaceenglykoside eine rote Färbung.

Durch Kochen mit Barytwasser geht es in Methylcrotonsäure, $C_5H_8O_2$ und amorphe Ipoëinsäure, $C_{34}H_{62}O_{18}$ über

$$\underset{\text{Ipomoëin}}{C_{78}H_{132}O_{36}} + Ba(OH)_2 = \underset{\substack{\text{Methylcroton-}\\\text{saures Baryum}}}{(C_5H_7O_2)_2Ba} + \underset{\substack{\text{Ipoëinsaures}\\\text{Baryum.}}}{(C_{34}H_{61}O_{18})_2Ba}$$

Die Ipoëinsäure ist eine Glykosidsäure und wird durch verdünnte Säuren gespalten. Ipomoëin wird beim Erhitzen mit verdünnten Säuren gespalten in eine flüchtige Säure, wahrscheinlich β-Methylcrotonsäure, Zucker und Ipomeolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$ (gleiche Zusammensetzung wie Jalapinolsäure). Ipomeolsäure ist krystallisiert erhalten worden; sie schmilzt bei 60,6° Bei der Spaltung mit verdünnten Säuren entsteht (wahrscheinlich sekundär) ein Oxydationsprodukt der Ipomeolsäure, $C_{16}H_{32}O_5$. Bei der Oxydation der Ipomeolsäure mit Salpetersäure wird eine bei 98,6° schmelzende Sebacinsäure, $C_{10}H_{18}O_4$ und eine Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ gebildet.

Turpethin.

Das Turpethin,[1]) zeigt in der Zusammensetzung sowie in den Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit dem Jalapin und kann in gleicher Weise wie das letztere aus der Scammoniawurzel, aus der Wurzel von *Ipomoea turpethum* R. Br. erhalten werden. Nur ist hier zur Entfernung von Farbstoffen eine Fällung mit Bleiacetat und Ammoniak notwendig. Es bildet eine amorphe, weisse Masse, welche bei 100° dunkelgelb, bei 120° braun wird und bei 146—147°

[1]) Spirgatis, Journ. f. pract. Chemie 92, S. 97; Ann. der Chem. u. Pharm. 139, S. 41; Kromer, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1892, 31, S. 725.

schmilzt. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine rote Färbung. Die Zusammensetzung wird nach Spirgatis durch die Formel $C_{34}H_{56}O_{16}$, nach Kromer durch die Formel $C_{76}H_{128}O_{36}$ ausgedrückt. In Alkalien, kohlensauren Alkalien oder Barytwasser löst sich das Turpethin und wird dabe iin Turpethinsäure übergeführt. Die Turpethinsäure, $C_{34}H_{60}O_{18}$, ist amorph und wird durch verdünnte Säuren gespalten in Turpetholsäure und Zucker. Salpetersäure oxydiert das Turpethin zu Oxalsäure, Isobuttersäure und eine mit der Sebacinsäure isomere Verbindung. Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Turpethin gespalten. Hierbei soll nach Spirgatis neben Zucker nur Turpetholsäure entstehen, während nach Kromer nicht die Turpetholsäure selbst, sondern ihr Anhydrid, Turpethol, entsteht und nebenbei Isobuttersäure und eine dickflüssige Säure, $C_{15}H_{28}O_5$. Das Turpethol, $C_{16}H_{30}O_3$, ist krystallinisch und schmilzt bei 85,7°; unter Wasseraufnahme geht es in Turpetholsäure über. Turpetholsäure, $C_{16}H_{32}O_4$, krystallisiert in mikroskopischen, farblosen Nadeln; sie löst sich leicht in Alkohol, schwer in Aether fast, gar nicht in Wasser. Sie ist einbasich und schmilzt bei 88°. Nur die Alkalisalze derselben sind löslich. Der Aethylester krystallisiert in perlmutterglänzenden Blättchen und schmilzt bei 72°.

In der Wurzel von *Ipomoea turpethum* wurde neben Turpethin noch ein zweites, in Aether lösliches Glykosid, $C_{52}H_{80}O_{18}$ (Kromer) gefunden, welches mit Barytwasser behandelt unter Aufnahme von 8 Molekülen Wasser in zwei Moleküle einer Säure $C_{26}H_{48}O_{13}$ auseinanderfällt.

Tampicin,

$C_{34}H_{54}O_{14}$.

Tampicin[1]) ist ein dem Convolvulin sehr ähnliches Harzglykosid aus der Wurzel von *Ipomoea stimulans* Hanb. Zur

[1]) Spirgatis, Zeitschr. f. Chemie 1870, S. 667.

Darstellung werden die Wurzeln mit Wasser ausgezogen und alsdann mit Alkohol extrahiert. Der mit Tierkohle behandelte alkoholische Auszug wird eingedampft.

Das Tampicin bildet eine amorphe, farblose oder schwach gelbliche Masse, welche löslich ist in Alkohol und Aether und bei 130° schmilzt. Beim Erhitzen mit starken Basen wird das Tampicin unter Wasseraufnahme in Tampicinsäure übergeführt.

Die Tampicinsäure, $C_{34}H_{60}O_{17}$, bildet eine amorphe, gelbliche, hygroskopische Masse, welche leicht löslich ist in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether. Mit basischem Bleiacetat giebt sie eine unlösliche Verbindung. Sie ist eine Säure, welche Kohlensäure austreibt.

Tampicin wird durch verdünnte Säuren beim Kochen gespalten in Zucker und eine Säure, die Tampicolsäure:

$$\underset{\text{Tampicin}}{C_{34}H_{54}O_{14}} + 7\,H_2O = \underset{\text{Tampicolsäure.}}{C_{16}H_{32}O_3} + 3\,C_6H_{12}O_6$$

Tampicolsäure, $C_{16}H_{32}O_3$, krystallisiert in mikroskopischen Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether lösen. Sie reagiert deutlich sauer und giebt nur mit den Alkalien lösliche Salze. Der Aethylester, $C_{18}H_{36}O_3$, bildet rhombische Tafeln.

Pharbitis-Glykosid.

Dieses Glykosid wurde aus den Samen von *Pharbitis Nil* in gleicher Weise dargestellt wie das Turpethin. Es bildet eine amorphe, neutral reagierende Masse, unlöslich in Petroläther, Aether, Benzol und Wasser, löslich in Alkohol. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es unter Bildung eines reduzierenden Körpers gespalten. Die prozentische Zusammensetzung ist die gleiche wie die des Convolvulins, C. = 54,43 % und H. = 8,10 %; die optische Drehung ist $[\alpha]_D = -43{,}78°$. Aehnlich wie das Convolvulin zerfällt es beim Erhitzen mit Aezalkalien in eine Glykosidsäure, und

flüchtige wie nicht flüchtige Fettsäuren. Demnach wird es wahrscheinlich, dass alle Convolvulaceenglykoside nicht einfache Säureanhydride, sondern Laktone sind.

Die Pharbitisglykosidsäure bildet ein weisses, amorphes, in Alkohol lösliches, in Aether und Petroläther unlösliches, hygroskopisches Pulver, welches im Vacuum getrocknet, beim Erhitzen zwischen 156—162° zähflüssig wird und sich zugleich dunkel färbt. Die prozentische Zusammensetzung ist C. = 51,99 — 52,37 %, H. = 7,79 — 7,85 %, die optische Drehung $[\alpha]_D = -46{,}62°$. Durch verdünnte Mineralsäuren wird die Glykosidsäure gespalten unter Bildung einer Fettsäure und eines Kohlenhydrats. Sie ist isomer mit der Convolvulinsäure, aber nicht identisch, denn die bei der Spaltung aus derselben entstandene Fettsäure weicht in ihrem Schmelzpunkt erheblich von der Convolvulinolsäure ab, welche bei der Spaltung aus Convolvulinsäure gebildet wird. Neben der Glykosidsäure bildet sich bei der Kalibehandlung des Pharbitis-Glykosids eine Säure, deren Baryumsalz der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}BaO_6 + H_2O$ entspricht. Eine derartige Säure wäre zweibasisch und nach Kromer als eine Tetroxydecylsäure anzusprechen. Die gebildeten flüchtigen Säuren sind wahrscheinlich als ein Gemisch einer der Valeriansäuren mit einer der Angelicasäuren zu betrachten.

Cuscutin.

Gaston Barbey[1]) stellte aus *Cuscuta epithymum* einen glykosidischen Körper dar. Der wässerige Auszug der Pflanze wurde mit Alkohol versetzt, wodurch ein grünliches Pulver abgeschieden wurde. Die alkoholische Flüssigkeit wurde vom Alkohol durch Destillation befreit, mit Kaliumbikarbonat versetzt und die hierbei entstandene Fällung mit Aether extrahiert, wobei das Cuscutin erhalten wurde. Dasselbe ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich mit braun-

[1]) Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1895, S. 650.

roter Farbe unter Auftreten von Fluorescenz in konzentrierter Schwefelsäure; Eisenchlorid färbt seine wässerige Lösung grauviolett unter Trübung derselben. Ferner löst sich Cuscutin leicht in Ammoniak mit orangeroter Farbe; die Lösung färbt die Haut, Seide und Papier strohgelb. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure erleidet das Cuscutin eine Spaltung, wobei ein die Fehling'sche Lösung reduzierender Körper und Cuscuretin gebildet wird.

Die Blätter von *Eriodictyon glutinosum* Benth.,[1]) einer zu den **Hydrophyllaceen** gehörenden Pflanze, sollen ein Glykosid enthalten.

Borragineae.

In *Ehretia tenuifolia, Cordia bantamensis* Bl. und *C. grandis* Roxb. kommen Glykoside[2]) vor, welche wie das Indican färbende Spaltungsprodukte geben. Wird die Rinde der *Ehretia* mit Eisessig extrahiert und der bei Verdunstung des Extraktionsmittels bleibende Rückstand mit Wasser erschöpft, so erhält man eine braungefärbte Lösung, welche beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure eine grüne, amorphe Masse abscheidet und alsdann einen die Fehling-sche Lösung reduzierenden Körper gelöst enthält. Das abgeschiedene Spaltungsprodukt wird durch Aetzalkalien entfärbt, durch Schwefelsäure rein blau und durch Salpetersäure schwach rotviolett gefärbt.

Verbenaceae.

In dieser Familie[3]) kommen sehr allgemein verbreitet glykosidische Verbindungen vor, welche bei der Spaltung

[1]) Hartwich, Neuer Arzneidrog., S. 138.
[2]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., l. c., S. 148—150.
[3]) Ebenda, S. 155—159.

färbende Produkte liefern.[1]) Sie können deshalb zu den Pseudoindicanen gerechnet werden. Weiter enthalten fast alle Verbenaceen einen durch Tannin und durch Bleiessig fällbaren glykosidischen Körper, welcher bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren harzartige Produkte liefert. Glykosidische Körper wurden nachgewiesen in *Lantana hispida* Kth.,[1]) *Stachytarpheta indica* Vahl,[1]) *Duranta Ellisa* L.,[1]) *Premna pubescens* Miq.,[1]) *P. sambucina* Wall.,[1]) *P. foetida* Reinwdt.,[1]) *Gmelina asiatica* L.[1]) *Verbena urticifolia* L.[2]) und verschiedenen *Vitex*-Arten.

Vitexinglykosid.

Im Holze von *Vitex littoralis* kommen zwei Farbstoffe vor, welche als Glykoside vorhanden sind. Die Glykoside[3]) selbst sind nicht isoliert worden, sondern nur die Spaltungsprodukte Vitexin und Homovitexin. Zur Darstellung wird das feingemahlene Holz mit Wasser ausgekocht, die wässerige Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung enthält dann die Glykoside. Die Lösung wird wieder eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und unter Zusatz von Salzsäure gekocht. Die Glykoside werden hierbei gespalten unter Bildung der Farbstoffe, welche sich als unlösliche Körper ausscheiden. Nach 12 stündigem Stehen wird die saure Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand öfters mit Wasser gewaschen und schliesslich mit Alkohol gekocht. Der grösste Teil bleibt hierbei ungelöst; dieser wird solange mit kochendem Alkohol gewaschen, bis letzterer farblos abläuft. Die alkoholische Lösung enthält das Homovitexin, während der in Alkohol nicht gelöste Rückstand, das Vitexin darstellt. Durch Ueberführung in das Acetylderivat oder

[1]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., l. c., S. 155—159.
[2]) Hartwich, Neuer Arzneidrog., S. 354.
[3]) A. G. Perkin, Journ. Chem. Soc. 1898, S. 1019.

auch durch Lösung in sehr grossen Quantitäten kochenden Alkohols wird das Vitexin gereinigt.

Es bildet ein kanariengelbes, krystallinisches Pulver, welches aus kleinen, prismatischen oder feinen haarförmigen Nadeln besteht; es löst sich sehr schwer in Alkohol, Aceton, Essigsäure, Wasser und Nitrobenzol, gar nicht in Aether und Benzol. In verdünnten Alkalien und Ammoniak löst es sich mit schwach gelber Farbe, ebenso in kochendem, alkoholischen Kali unter Bildung von wenig fassbaren Verbindungen. Konzentrierte Schwefelsäure giebt in der Kälte eine schwach gelbe Farbe, beim Erhitzen auf 170° wird diese olivengrün. Die Lösungen des Vitexins geben mit Eisenchlorid eine rotbraune Farbe, welche mit einem Ueberschuss des Reagenzes in Braungrün übergeht. Die Zusammensetzung des Vitexins entspricht wahrscheinlich der Formel $C_{17} H_{16} O_8$. Mit Essigsäureanhydrid entsteht Hexacetylvitexin, Schmelzp. 251 — 256°. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Phloroglucin und Parahydroxybenzoësäure. Beim Kochen mit Kalilauge vom spez. Gew. 1,54 wird Phloroglucin und Parahydroxyacetophenon gebildet. Beim längeren Kochen mit alkoholischem Kali oder bei vierstündigem Erhitzen im geschlossenen Rohre bei 160—170° entsteht Phloroglucin, Parahydroxyacetophenon und Parahydroxybenzoësäure. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird Dinitroparahydroxybenzoësäure und Pikrinsäure gebildet. Mit Aethyljodid konnten keine analysierbaren Produkte erhalten werden, jedoch liess sich nachweisen, dass dieselben den Charakter der alkylierten Quercetine und Xanthone trugen, denn mit alkoholischem Kali gaben sie eine Kaliverbindung und mit Essigsäureanhydrid ein farbloses Acetylderivat. Es erwies sich als wahrscheinlich, dass eine der Hydroxylgruppen nicht alkylierbar ist. Beim Erhitzen des rohen äthylierten Vitexins mit alkoholischem Kali entstanden Paraäthoxybenzoësäure und Paraäthoxybenzaldehyd.

Homovitexin wird aus der alkoholischen Lösung (s. o.) erhalten durch Eindampfen derselben und Auskochen des

Rückstandes mit absolutem Alkohol. Die Zusammensetzung wird entweder durch die Formel $C_{16}H_{16}O_7$ oder $C_{18}H_{18}O_8$ ausgedrückt. Es bildet ein rosagelbes Pulver, welches aus mikroskopischen Krystallnadeln besteht und bei 245—246° schmilzt. Homovitexin giebt im Gegensatz zum Vitexin keinen Niederschlag mit Bleiacetat, in den übrigen Reaktionen stimmt es mit dem Vitexin ziemlich überein.

Beide Körper scheinen zum Apigenin in näherer Beziehung zu stehen.

Labiatae.

Diese Familie ist in Bezug auf die in ihr enthaltenen Glykoside nicht von grossem Interesse. Glykoside sollen vorkommen in *Scutellaria laterifolia*,[1]) *Lycopus virginicus* L.[2]) und *Orthosiphon stamineus* Benth. (Orthosiphonin).[3]) Hier ist nur das Teucrin aus *Teucrium fructicans* beschrieben.

Teucrin.

Teucrin[4]) ist ein Glykosid aus *Teucrium fructicans*, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{21}H_{24}O_{11}$ oder $C_{21}H_{26}O_{11}$ ausgedrückt wird. Es krystallisiert aus Eisessig in farblosen, bei 228—230° schmelzenden Nadeln und wird beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und einen Körper mit saurem Charakter gespalten. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure in der Hitze entsteht Oxalsäure, Weinsäure und eine krystallisierbare, bei 180° schmelzende Säure $C_8H_8O_3$.

---

[1]) Hartwich, Neuere Arzneidrogen, S. 306.
[2]) Ebenda, S. 202.
[3]) Ebenda, S. 237.
[4]) Ogliario, Gazz Chim. It. 8, S. 440.

Solanaceae.

Diese in phytochemischer Hinsicht sehr interressante Familie liefert uns mehrere Glykoside, von denen ohne Zweifel das Solanin das wichtigste ist. Dasselbe ist jedoch derart in der Alkaloidlitteratur eingebürgert, dass hier darauf verzichtet werden mag, dasselbe eingehender zu behandeln. Bei der Spaltung liefert es neben einer Zuckerart eine zu den Alkaloiden gehörige Verbindung, welche in sämtlichen Werken,[1]) welche über Alkaloide handeln, eingehend beschrieben ist. Neben Solanin kennen wir Dulcamarin, Hyoscypikrin, Scopolin und Fabiana-Glykotannoïd.[1])

Dulcamarin[2])

wurde aus den Stengeln von *Solanum Dulcamara* isoliert. Es bildet eine amorphe Masse von anfangs bitterem, dann anhaltend süssem Geschmack. Durch verdünnte Säuren wird es in harzartiges Dulcamaretin und eine Zuckerart gespalten. Es wurde für die Spaltung die Gleichung

$$\underset{\text{Dulcamarin}}{C_{22}H_{34}O_{10}} + 2H_2O = C_6H_{12}O_6 + \underset{\text{Dulcamaretin}}{C_{16}H_{26}O_6}$$

aufgestellt.

Hyoscypikrin[3])

ist ein ebenfalls wenig untersuchtes Glykosid des Krautes von *Hyoscyamus niger* L. Es ist amorph und soll sich beim Kochen mit verdünnten Säuren in Hyoscyretin und Glukose spalten.

---

[1]) Siehe auch Guareschi. Einführung in das Studium der Alkaloiden. Uebers. v. Prof. H. Kunz-Krause.

[2]) Geissler, Arch. d. Pharm. (3) 7, S. 289.

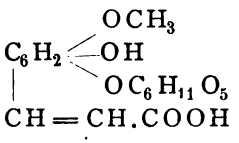
[3]) Höhn, Arch. d. Pharm. 191, S. 215.

Fabiana-Glykotannoid.[1])

In den Blättern der *Fabiana imbricata* kommt ein glykosidischer Körper vor, der sich in seinem ganzen Verhalten den Gerbsäuren ähnlich verhält. Zur Darstellung werden die Blätter erst mit Chloroform, dann mit heissem Wasser extrahiert. Die auf dem Wasserbade zum Extrakt eingedampften wässerigen Auszüge werden zunächst durch Alkohol von den Pectinsubstanzen befreit, worauf das Filtrat eingedunstet und der Rückstand von neuem in starkem Alkohol aufgenommen wird. Es bildet sich ein hellgelber, zunächst noch etwas klebender Niederschlag, welcher aber beim Stehen unter absolutem Alkohol fest wird und sich nun zu einer hellgelben, körnigen, pulverigen Masse verreiben lässt. Dieselbe kann durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol rein erhalten werden. Die konzentrierte, wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelblichweissen, in mehr Wasser und in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Nach einiger Zeit oder sofort beim Erwärmen oder beim Zusatz von Ammoniak tritt Reduktion unter Spiegelbildung ein. Ferrichlorid giebt in den verdünnten wässerigen Lösungen eine russisch-grüne Färbung, welche auf Zusatz von Natriumkarbonat in blutrot übergeht. Alkalische Kupferlösung wird beim Erwärmen kräftig reduziert. Im Schmelzpunktrohr erwärmt sintert die gepulverte, über Schwefelsäure getrocknete Substanz bei 80° zusammen und bläht sich bei 100—110° etwas auf. Hierbei ist schon eine tiefgehende Zersetzung eingetreten, denn der auf 105° erhitzte Körper giebt nicht mehr die oben erwähnte Reaktion mit Ferrichlorid. Bei der Destillation der mit Kalilauge versetzten wässerigen Lösung wird ein Destillat erhalten, welches beim Erwärmen mit Kalilauge und Jod-Jodkalium

[1]) H. Kunz-Krause, Bull. de la Societ. vaudoise des Scienc. nat. 30. Nr. 115, S. 140; Archiv d. Pharm. 237 (1899), S. 1.

eine reichliche Abscheidung von Jodoform liefert. Auf Zusatz von Kali- bezw. Natronlauge wie von Ammoniak nimmt die wässerige Lösung des Glykosids eine intensiv goldgelbe Farbe an, welche sich an der Luft nicht ändert. Mit Baryumhydroxyd und Bleiacetat entstehen hochgelb gefärbte Niederschläge. Das Bleisalz enthält 34,63 % Blei, und ein in gleicher Weise dargestelltes Kupfersalz enthält 13,73 % Kupfer. Nach Kunz-Krause sind diese Salze als basische Verbindungen zu betrachten. Unter dem Einfluss von Bromwasser entsteht ein unlösliches Bromderivat, welches vielleicht als Dibrom-Methoxy-Dioxyzimtsäure aufzufassen ist. Die Lösung enthält alsdann einen reduzierenden, inaktiven Zucker. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Fabiana-Glykotannoid gespalten in den oben erwähnten reduzierenden, inaktiven Zucker und Chrysatropasäure (4 Oxy- 5 Methoxycumarol). Für die Konstitution des Glykosides lässt sich als wahrscheinlich die Formel:



aufstellen, obwohl darauf hingewiesen werden soll, dass der schwach saure Charakter des Fabiana-Glykotannoids die Existenz einer Carboxylgruppe fraglich erscheinen lässt.

Scopolin.

Scopolin [1]) kommt neben seinem Spaltungsprodukt Methyläsculetin (Scopoletin) in der Wurzel von *Scopolia japonica* Max vor. Zur Darstellung wird die gepulverte

[1]) Eykman, Phytochemische Notizen über einige japanische Pflanzen, Tokio 1883, S. 23, 45; E. Schmidt u. Henschke, Arch. d. Pharm. 226 (1888), S. 185; E. Schmidt u. Siebert, Ebenda 228 (1890), S. 139; E. Schmidt, Ebenda 228 (1890), S. 435.

Wurzel (Eykman benutzte die frische Wurzel) wiederholt mit 85 prozentigem Alkohol perkoliert, von dem Perkolate der Alkohol abdestilliert bis auf etwa 1 Liter für jede 2,5 Ko. benutzten Wurzel und die Flüssigkeit mit Bleioxyd gemischt, um aus dem etwa vorhandenen fettsauren Alkaloid letzteres frei zu machen. Nach mehreren Tagen wird die Flüssigkeit von dem Reste des anwesenden Alkohols befreit und zur Entfernung der Alkaloide mit Chloroform ausgeschüttelt. Die mit Chloroform ausgeschüttelte Flüssigkeit giebt nach längerem Stehen einen fast weissen, krystallisierten Absatz von Scopolin. Durch Eindampfen der Flüssigkeit konnten alsdann neue Mengen gewonnen und das so erhaltene Glykosid durch Auswaschen mit kaltem Wasser und durch Umkrystallisation aus verdünntem Alkohol oder Wasser gereinigt werden.

Scopolin bildet weisse, nadelförmige, neutral reagierende, bei 218° schmelzende Krystalle, welche ziemlich leicht in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol, nicht aber in Aether und Chloroform löslich sind. Die wässerige Lösung reduziert erst nach vorhergehendem Kochen mit verdünnten Säuren die Fehling'sche Lösung. Beim Kochen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung färbt sich die Flüssigkeit gelb und giebt allmählich Silberausscheidung, welche auf Zusatz von Kali sogleich eintritt. In Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Scopolin mit gelber Farbe; die Schwefelsäurelösung fluoresziert blau. Beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure wird das Scopolin gespalten in Zucker und Methyläsculetin (Scopoletin), $C_9H_5(CH_3)O_4$.

Das Methyläsculetin kann durch Methylierung in Dimethyläsculetin übergeführt werden, welches identisch ist mit dem aus Aesculetin erhaltenen Dimethylprodukt. Durch Behandlung mit Jodwasserstoff lässt sich das bei der Spaltung des Scopolins gewonnene Methyläsculetin in Aesculetin überführen.

Für das Scopolin gab Eykman die Formel $C_{24}H_{30}O_{15} + 2H_2O$; nach der Erkenntnis des Scopoletins als Methyl-

äsculetin spricht E. Schmidt die Vermutung aus, dass auch das Scopolin als ein Methyläsculin aufgefasst werden muss, da auch die von Eykman ermittelten Analysenzahlen mit dieser Vermutung nicht in Widerspruch stehen. Eykman fand im Mittel C. = 50,55 %, H. = 5,38 % und für $C_{15}H_{16}O_{10}$ berechnet sich C. = 50,56 %, H. = 4,50 %.

Scrophulariaceae.

Als interessanteste Gruppe von Glykosiden finden wir hier die Digitalis-Glykoside; weniger bekannt sind das Curangin, das Rhinanthin, das Gratiolosin und das Gratiolin, während hier nur erwähnt werden sollen das Leptandrin[1]) aus *Veronica virginica* (Syn. *Leptandra virginica* L.), das in Zucker und Picrorhizetin spaltbare Picrorhizin[2]) aus *Picrorhiza kurrooa* Benth. und eine mit der Kaffeegerbsäure identische Gerbsäure aus *Scrophularia nodosa.*[3])

Curangin,

$C_{48}H_{47}O_{20}$.

Curangin[4]) kommt vor im Kraute von *Curanga amara* Juss. Zur Darstellung wird dasselbe mit Essigäther extrahiert, der Auszug durch Destillation vom Essigäther befreit, der Rückstand in Alkohol gelöst und die Lösung mit alkoholischem Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wird entbleit, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit einer Mischung von 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform ausgekocht. Durch Aether wird das Curangin aus dieser Alkohol-Chloroformlösung niedergeschlagen. Durch Kochen

[1]) Hartwich, Neuer. Arzneidrogen, S. 355.

[2]) Ebenda, S. 256.

[3]) Koch, Arch. d. Pharm. 1895, S. 80.

[4]) W. G. Boorsma, Mededeelingen nit s Lands Plantentuin XVIII; S. E. Boorsma, Nederl. Tydschrift v. Pharm. Chem. u. Tox. 11 (1899), S. 303.

der alkoholischen Lösung mit Tierkohle und wiederholtes Lösen in Alkohol-Chloroform und nachheriges Fällen mit Aether wird es als graugelbes Pulver erhalten.

Curangin ist amorph, löst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, wasserhaltigem Aceton und Essigäther, teilweise in Chloroform, wasserfreiem Essigäther, Aceton, Amylalkohol und Benzol, sehr wenig in Aether, Petroläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Bei der Lösung in Chloroform, wasserfreiem Essigäther, Aceton, Amylalkohol und Benzol bleibt immer ein Teil des Curangins zurück. Der zurückbleibende Teil scheint aber mit dem gelösten Teil identisch zu sein, und die Menge desselben variiert mit dem angewandten Lösungsmittel und anscheinend mit der Menge der anwesenden anorganischen Bestandteile. W. G. Boorsma vermutet, dass das Curangin eine sehr lose Verbindung mit anorganischen Salzen bildet. In Wasser löst sich das Curangin sehr schwer auf; es schmilzt bei 172°. Mit konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Bromwasserzusatz giebt das Glykosid eine hellgelbe Flüssigkeit, welche vom Rande ab ganz violett wird und schliesslich eine braune Trübung giebt. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht fast momentan eine rotviolette Farbe. Schwefelsäure mit Naphtol giebt eine purpurne, Schwefelsäure mit Thymol eine rosenrote, Schwefelsäure mit jodsaurem Kalium eine rotbraune, später grüne und Erdmann's Reagenz eine hellbraune, später violettwerdende Farbe. Die wässerige Lösung giebt mit Tannin einen Niederschlag, der sich im Ueberschuss des Fällungsmittels und in Alkohol löst. Die alkoholische Lösung wird von ammoniakalischem Bleiacetat fast vollständig gefällt. Die Lösungen in verdünnter Natronlauge, Ammoniak und Barytwasser trüben sich beim Erhitzen, werden aber beim Erkalten wieder klar. Curangin ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 2^0\,18$. Mit Benzoylchlorid entsteht eine amorphe, bei 128° schmelzende Octobenzoylverbindung. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure wird das Curangin gespalten in

Zucker und Curangaegenin. Der Zucker ist wahrscheinlich ein Gemisch von Rhamnose mit sehr wenig Glukose.

Curangaegenin kann durch Aether in zwei Teile zerlegt werden, von denen der eine in Aether löslich, der andere unlöslich ist. Beide sind krystallinisch. Das in Aether lösliche Curangaegenin entspricht der Formel $C_{30}H_{47}O_7 + 3\,H_2O$ und enthält keine Methoxylgruppe. Beide Körper schmelzen bei 132° und verhalten sich sämtlichen Reagentien gegenüber ganz ähnlich.

Digitalis-Glykoside.[1])

Die pharmakologisch sehr interessante und sehr wertvolle Digitalispflanze *Digitalis purpurea* L. ist wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, wobei immer das Hauptziel war, die physiologisch wirksamen Bestandteile aus der Pflanze heraus zu holen und in reinem Zustande darzustellen. Die dabei erhaltenen Resultate sind sehr verschieden und die Angaben der Autoren stehen sehr oft mit einander im Widerspruch. Dies muss einesteils darauf hingeführt werden, dass es sehr schwierig war wirklich einheitliche Körper rein darzustellen, da die Digitalis-Pflanze nicht nur ein, sondern mehrere gut charakterisierte Glykoside enthält. Die im Handel vorkommenden Produkte waren denn auch meistens Gemische von zwei verschiedenen Digitalis-Glykosiden und es ist erst in letzter Zeit gelungen weitere Klarheit in die Kenntnis dieser Verbindungen zu bringen. Die verschiedenen Digitalisbestand-

[1]) Homolle, Journ. de Pharm. (3) 7, S. 57; Homolle und Quévenne, N. Repert d. Pharm. 9, S. 2; Kosmann, Pharm. Centralbl. 1846, S. 140, 1861, S. 109; Walz, Jahrb. d. Pharm. 14, S. 20; 21, S. 29; 24, S. 86; Neues Jahrb. d. Pharm. 8, S. 322, 9, S. 302, 10, S. 319; Nativelle, Journ. de Pharm. (4) 9, S. 255, 16, S. 430, 20, S. 81; Schmiedenberg, Arch. f. experim. patholog. 3, S. 16; Kiliani, Arch. d. Pharm. 230 (1892), S. 250, 234 (1896), S. 273, 481, 235 (1897), S. 425; Ber. d. d. chem. Ges. 31 (1898), S. 2454, 32 (1899), S. 2196, 2201; Keller, Ber. d. d. pharm. Ges. 5 (1895), S. 275, 7 (1897), S. 125, 317, 470.

teile, welche bis dahin für die Pflanze als charakteristisch angenommen wurden, lassen sich zuletzt auf drei Körper zurückführen, das Digitoxin und das Digitalin, welche in den Samen, nach Keller auch in den Blättern und das Digitoxin, welches nur in den Blättern vorkommt. Digitophyllin und Digitaline crystallisée sind wahrscheinlich mit Digitoxin identisch.

Digitalin,

$C_{35}\ H_{56}\ O_{14}$.

Digitalin ist der physiologisch wirksame glykosidische Bestandteil der Samen der *Digitalis purpurea* L. und wird am zweckmässigsten aus dem käuflichen *Digitalinum purum pulv. germanic.* dargestellt. Dieses käufliche Digitalin wird technisch dargestellt durch Ausziehen der Samen mit 50prozentigem Alkohol. Der im Vacuum vom Alkohol befreite und konzentrierte Auszug wird zur Reinigung mit essigsaurem Blei ausgefällt, das entbleite Filtrat mit Gerbsäure versetzt und der hierbei entstandene Niederschlag durch Zinkoxyd oder Bleioxyd versetzt. Das so erhaltene Digitalin des Handels besteht im Wesentlichen aus zwei Glykosiden, dem Digitalin (Digitalinum verum) und dem Digitonin. Es soll jedoch hierbei gleich bemerkt werden, dass in Frankreich ein nach einer von Nativelle angegebenen Vorschrift dargestelltes *Digitaline crystallisée* in den Handel gebracht wird, welches ohne Zweifel als ein einheitlicher Körper angesehen werden muss. Dieser Körper steht in seinen Eigenschaften dem Digitoxin „Kiliani" sehr nahe, ob er jedoch damit identisch ist, ist zur Zeit noch nicht entschieden.

Um nun aus dem obengenannten deutschen Handelsdigitalin das reine Digitalin „Kiliani" darzustellen, wird in folgender Weise verfahren: man löst 1 Teil Digitalinum pur. pulv. germanic. in 4 Gewichtsteilen 95prozentigen Alkohols, wozu nur schwache Erwärmung erforderlich ist. Nach dem Erkalten fügt man unter Umrühren oder Schütteln

allmählich 5 Gewichtsteile Aether (spez. Gew. 0,72) hinzu und lässt unter Schutz vor Verdunstung 24 Stunden ruhig stehen. Die alkoholisch-ätherische Lösung wird dann abgehoben oder abgegossen, hierauf gewogen oder gemessen und ihr Gehalt an Trockensubstanz (A) mittelst einer Probe bestimmt. Sodann destilliert man (am besten in Vakuum) den Aether und den grössten Teil des Alkohols ab, bis das Gewicht des Rückstandes nur mehr gleich 1,6 A ist. Diesen vermischt man mit 2,4 A Wasser, lässt 24 Stunden vor Verdunstung geschützt stehen, bringt das ausgeschiedene Rohdigitalin in nicht zu dicker Schicht auf eine Nutsche, lässt abtropfen ohne zu saugen, wäscht mit 10prozentigem Alkohol und zum Schluss mit Wasser aus und trocknet endlich das Produkt auf Thon- oder Gipsplatten, bezw. im Vakuum. Das trockene Rohprodukt wird aus kochendem 95prozentigen Alkohol unter Anwendung von Blutkohle umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt soll hier nun ohne weiteres mit dem Namen Digitalin bezeichnet werden. Es ist derselbe Körper, welcher auch von Schmiedenberg Digitalin genannt wurde.

Digitalin bildet eine farblose, aus charakteristischen Körnern bestehende Masse. Bei langsamer Abkühlung einer Lösung von 1 Teil Digitalin in zwei Teilen 85prozentigen Methylalkohols bis auf 45° lässt sich das Glykosid in Form hübscher, weisser Nädelchen erhalten, welche teils isoliert, teils zu Warzen vereinigt sind. Es ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, die Löslichkeit nimmt aber bedeutend zu, wenn gleichzeitig das zweite Glykosid der Samen, das Digitonin anwesend ist. In Alkohol sowie in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform ist es leicht löslich, sehr wenig aber in Chloroform allein und in Aether. Es schmilzt gegen 217° unter Gelbfärbung. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit goldgelber Farbe, welche auf Zusatz von etwas festem Bromkalium oder einer gelblichen Lösung von Brom in Kalilauge in eine prachtvolle rosenrote bis violettrote übergeht. Bei der Keller'schen

Reaktion (siehe Digitoxin) entsteht eine feurig karminrote Zone, die unterste Schicht des Eisessigs ist hellgelb, später bräunlich gefärbt. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure giebt, mit einer sehr kleinen Menge festen Digitalins zusammengebracht, im ersten Momente eine intensiv goldgelbe Farbe und dann eine rote Lösung. Diese Farbe geht jedoch rasch in prachtvolles und tagelang beständiges Rotviolett über. Wird etwas zuviel Digitalin genommen, so bleibt die ganze Lösung rot, schüttelt man aber in diesem Falle, so zeigen jedenfalls die dünneren Schichten, welche hierdurch an der Oberfläche der Flüssigkeit entstehen, die schöne rotviolette Farbe. Das Spaltungsprodukt des Digitalins, das Digitaligenin giebt die gleiche Reaktion mit grösserer Intensität. Digitonin und Digitoxin geben in gleicher Weise behandelt diese Reaktion nicht. Digitoxin färbt dabei schmutzig braun, und Digitonin giebt in ebenso geringer Quantität angewendet nicht die geringste Färbung. Die für diese Reaktion benutzte Säure erhält man, wenn man 100 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure mit 1 ccm einer Ferrisulfatlösung vermischt, welche durch Auflösen von 5 Gramm käuflichem Ferrum sulfuric. oxyd. pur in 100 ccm Wasser gewonnen wurde. In konzentrierter Salzsäure löst sich das Digitalin mit goldgelber Farbe.

Beim Erhitzen mit verdünnter (am zweckmässigsten verdünnt-alkoholischer) Salzsäure wird das Digitalin gespalten in Digitaligenin, Digitalose und Glukose.

Die Digitalose, $C_7H_{14}O_5$, ist eine Zuckerart, welche nicht krystallisiert erhalten wurde. Sie giebt aber bei der Oxydation ein in prachtvollen, farblosen Säulen krystallisierendes Lacton einer bisher unbekannten Säure, der Digitalonsäure. Dieses Lacton, welchem die Zusammensetzung $C_7H_{12}O_5$ zukommt, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Aether und schmilzt bei 138—139°. Beim Erhitzen mit Kali- oder Natronlauge erhält man die Alkalisalze der Digitalonsäure in Lösung. Die mässig verdünnte, wässerige Lösung derselben giebt mit Silbernitrat ein in mikroskopischen Nadeln krystallisierendes Silbersalz, $C_7H_{13}O_6Ag$. Beim Kochen der wässerigen

Lactonlösung mit Calciumkarbonat entsteht das Calciumsalz der Digitalonsäure, $(C_7 H_{13} O_6)_2 Ca$.

Digitaligenin, $C_{22} H_{30} O_3$, krystallisiert in hübschen, weissen Nadeln, welche bei 210—212° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in alkoholfreiem Aether, leicht löslich in Alkohol, namentlich beim Erwärmen. Bei der Oxydation des Digitaligenins mit Chromsäure entsteht eine krystallisierte Verbindung, welche wahrscheinlich mit Toxigenon identisch ist.

Digitonin.

Digitonin (Schmiedenberg, Kiliani) ist das zweite Glykosid aus den Samen von *Digitalis purpurea* L. Das Digitin (Schmiedenberg, Nativelle) scheint nur aus Digitonin zu bestehen. Zur Darstellung des reinen Digitonins wird das käufliche Digitalin german. (siehe bei Digitalin) in möglichst wenig 85 prozentigem Alkohol gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Das dabei abgeschiedene Rohdigitonin wird wieder in möglichst wenig kochendem 85-prozentigem Alkohol (in der Regel 10 Teile) gelöst, die Lösung sofort in ein auf 45° erwärmtes Wasserbad gebracht und nach Einwurf einiger Krystalle bei dieser Temperatur ohne zu rühren und ohne zu schütteln ca. 6 Stunden digeriert. Das Glykosid setzt sich in sehr schönen, lockeren Krusten an den Wänden des Kölbchens ab. Durch Absaugen und Abwaschen mit Alkohol kann es sehr leicht gereinigt werden.

Digitonin bildet weisse Wärzchen von feinen Nadeln, welche beim Erhitzen im Cappillarröhrchen bis 220° rein weiss bleiben. Bei 225° beginnen sie zu sintern und dann allmählich bis 235° unter Gelbfärbung zu erweichen. In essigsaurer Lösung ist $[\alpha]_D = -50°$. Digitonin ist in Wasser sehr schwer löslich, viel leichter jedoch, wenn gleichzeitig Digitalin anwesend ist Es löst sich leicht in Alkohol, nicht

in Aether, Benzol und Chloroform, leichter aber wieder in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln. Bei längerem Kochen des Glykosids mit starker Salzsäure oder mässig verdünnter Schwefelsäure giebt es eine schöne, granatrote Färbung. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure entsteht nicht die für Digitalin charakteristische Färbung; selbst bei Anwendung der 3—4 fachen Menge Materials, welche für Digitalin nötig ist, ist nur eine schwache Gelbfärbung wahrzunehmen. Bei der Keller'schen Reaktion entsteht eine schwach rosenrote Zone, die bald verblasst. Werden 5 mg in 5 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. gelöst und ca. 5 Minuten im Wasserbade erhitzt, so färbt sich die Lösung erst gelb, dann dunkler und schön rot; die Rotfärbung wird immer intensiver, tief granatrot, schliesslich tritt ein Stich ins Blaue ein, der besonders am Schaume deutlich zu sehen ist. Lässt man erkalten und verdünnt mit 20 ccm Wasser, so erhält man eine ganz auffallend gefärbte Lösung — hellblau mit rot —; die Farbe verblasst bald und die Flüssigkeit trübt sich durch ausgeschiedene Flöckchen. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Digitonin gespalten in Digitogenin, Glukose und Galactose.

Digitogenin bildet einen farblosen, in haarfeinen Nadeln krystallisierenden Körper, welcher gegen 250° allmählich erweicht. Die Zusammensetzung lässt sich noch nicht mit Bestimmtheit in einer Formel ausdrücken, am wahrscheinlichsten wurde $C_{30}H_{28}O_6$ angenommen, mit den Analysenzahlen stimmen jedoch auch $C_{30}H_{50}O_6$ und $C_{31}H_{52}O_6$ gut überein. Mit Essigsäureanhydrid giebt das Digitonin ein Diacetylderivat, $C_{30}H_{26}O_6(OC_2H_3)_2$, welches in schönen Nadeln krystallisiert und bei 178° schmilzt. Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht eine sehr bitter schmeckende Säure, die Digitogensäure, $C_{28}H_{44}O_8$. Als Nebenprodukte bilden sich hierbei wahrscheinlich Formaldehyd oder Ameisensäure und eine nicht isolierte, ebenfalls hochmolekulare

Säure, welche das Chrom merkwürdig fest gebunden enthält.

Die Digitogensäure ist zweibasisch und liefert ein krystallisiertes Magnesiumsalz, $C_{28}H_{42}O_8Mg$ und Cadmiumsalz, $C_{28}H_{42}O_8Cd$. Beim Erhitzen beginnt sie bei 146° zu zu erweichen, verwandelt sich aber erst bei 150° völlig in eine blasige Masse. Beim Erhitzen auf 105° zersetzt sich die Digitogensäure unter Bildung von Digitosäure und eine metamere Modifikation der Digitogensäure: β-Digitogensäure.

β-Digitogensäure krystallisiert in derben Prismen, welche bei 105° schmelzen und liefert bei der Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die gleichen Resultate wie die Digitogensäure.

Wird Digitogensäure mit Kaliumpermanganat oxydiert, so entstehen je nach der Menge des angewendeten Alkalis Oxydigitogensäure oder Digitsäure.

Oxydigitogensäure, $C_{28}H_{42}O_9$, krystallisiert in stern- oder warzenförmig gruppierten Nädelchen, welche bei 250° erweichen. Sie sind schwer löslich in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. Die Säure ist dreibasisch und giebt ein krystallisiertes Magnesiumsalz.

Digitsäure, $C_{20}H_{32}O_8$, krystallisiert in warzen- oder büschelförmig gruppierten Nadeln, welche bei 192° schmelzen. Sie ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Eisessig. Sie giebt ein gut krystallisiertes Baryumsalz. Bei der Oxydation mit heisser, konzentrierter Salpetersäure entstehen neben Oxalsäure nur unfassbare Produkte. Hydroxylamin, kochende 10prozentige Kalilauge sowie Natriumamalgam sind ohne Einwirkung. Kaliumpermanganat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; die Digitsäure enthält also keine Aldehyd- oder Ketongruppe. Wird Digitsäure mit Salzsäuregas in Eisessiglösung behandelt, so entsteht unter Wasseraustritt eine neue Säure, $C_{20}H_{28}O_6$, die α-Anhydrodigitsäure.

α-Anhydrodigitsäure schmilzt unter Zersetzen bei circa 245° und wird im Gegensatz zur Digitsäure schon

bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht durch Kaliumpermanganat angegriffen. Bei dieser Oxydation entsteht dann wieder in ziemlich grosser Menge Digitsäure. α-Anhydrodigitsäure addiert Brom und giebt bei der Behandlung mit Jodwasserstoffgas in Eisessiglösung ein krystallisierbares, jodhaltiges Derivat. Dieses liefert beim Erhitzen mit Anilin eine stickstoffhaltige Verbindung, deren Lösung in Essigsäure beim Stehen an der Luft einen schönen violettroten Farbstoff absetzt. Wird α-Anhydrodigitsäure mit Salzsäuregas und Essigsäureanhydrid in Eisessiglösung behandelt, so bildet sich eine in krystallwasserhaltigen Nadeln oder Prismen krystallisierende Säure, welche bei 140° zu erweichen beginnt, aber erst bei 170° wirklich unter Gelbfärbung schmilzt. Diese Säure muss als das Acetylderivat einer mit der Muttersubstanz isomeren Säure, der β-Anhydrodigitsäure, $C_{20}H_{26}O_6(C_2H_3O)_2 + H_2O$ betrachtet werden. Die hieraus erhaltene β-Anhydrodigitsäure krystallisiert in langen, strahlenförmigen, seidenglänzenden Nadeln, welche unter Zersetzung bei 262—263° schmelzen.

Die Mutterlauge, aus welcher die Digitsäure krystallisiert war und welche wenig fassbare Produkte enthält, giebt bei der weiteren Oxydation mit Kaliumpermanganat eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_9H_{14}O_4$ (oder vierbasisch $C_{18}H_{28}O_8$). Bei etwas modifizierter Oxydation der Mutterlauge entsteht wieder eine neue Säure, die Digsäure, $C_{16}H_{24}O_6$, welche nicht krystallisiert, aber ein gut krystallisiertes Kalksalz, $C_{16}H_{22}O_6Ca + 6H_2O$ giebt. Die Digsäure ist leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser und scheidet sich aus verdünnt-alkoholischen Lösungen in Form strukturloser Körner ab, welche bei circa 130° erweichen.

Die Digitogensäure giebt bei der Behandlung mit Natriumamalgam ein Reduktionsprodukt, welches zwei Atome Sauerstoff weniger enthält und Desoxydigitogensäure, $C_{28}H_{44}O_6$, genannt wurde. Bei Behandlung mit alkoholischem Kali entsteht in der Hauptsache Digitosäure,

$C_{26}H_{40}O_6$ und nebenbei in weit geringerer Menge ein wasserstoffreicheres Produkt, die Hydrodigitosäure, $C_{26}H_{44}O_6$.

Digitosäure bildet seidenglänzende Nadeln, welche erst bei 240° unter Gelbfärbung erweichen; sie ist zweibasisch und giebt ein krystallisierbares Magnesiumsalz, $C_{26}H_{22}O_6Mg + 5H_2O$. Der Aethylester krystallisiert in Nadeln oder Prismen, beginnt bei 120° zu sintern und schmilzt gegen 160°. Bei der Oxydation der Digitosäure mit Kaliumpermanganat unter genau denselben Bedingungen, welche für die Ueberführung der Digitogensäure nötig sind, entsteht ebenfalls eine reichliche Menge Digitsäure.

Hydrodigitosäure krystallisiert sehr leicht, ist ebenfalls zweibasisch und schmilzt bei 210°. Sie bildet ein in hübschen, fettglänzenden Wärzchen krystallisierendes Magnesiumsalz, $C_{26}H_{38}O_6Mg + 8H_2O$. Mit Hydroxylamin liefert sie ein Oxim, welches bei 175° schmilzt und ein gut krystallisierendes Baryumsalz liefert.

Digitoxin,

$C_{34}H_{54}O_{11}$.

Digitoxin ist der glykosidische Bestandteil der Blätter von *Digitalis purpurea*, welchem die für *Digitalis* charakteristische physiologische Wirkung zukommt. Zur Gewinnung des Digitoxins zieht man nach Schmiedenberg die Blätter zweimal mit Wasser und darauf zweimal mit 50prozentigem Alkohol aus. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden mit soviel Bleiacetat und Ammoniak versetzt, bis der entstandene Niederschlag nicht mehr zunimmt. Das Filtrat wird genau neutralisiert, der Alkohol durch Abdampfen vollständig entfernt und der Rückstand mit Chloroform erschöpft. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterbleibt eine braune, kompakte Masse, die neben Digitoxin einen gelben Farbstoff enthält, welcher durch Aether oder

Benzin entfernt wird. Der Rückstand wird in 80prozentigem Alkohol gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Nach dem Konzentrieren scheidet sich das Digitoxin krystallinisch aus und kann durch wiederholte Krystallisation, eventuell unter Zusatz von Tierkohle ganz rein erhalten werden. Kiliani stellte dasselbe dar, indem er die mit basischem Bleiacetat gereinigten Auszüge wiederholt mit Aether ausschüttelte. Die Aetherlösung wurde durch Schütteln mit Sodalösung gereinigt und der Aether abdestilliert. Das unreine Digitoxin krystallisiert dabei in grünweissen Krusten aus und kann durch Fällen der Methylalkohol-Chloroform-Lösung mit Aether gereinigt werden.

Digitoxin krystallisiert aus Methylalkohol-Chloroform in dichten Krusten von hübschen, kleinen Prismen, welche wasserfrei sind und sich aus Alkohol in farblosen Warzen von blätterigen Krystallen mit fünf Molekülen Krystallwasser abscheiden. Die wasserhaltigen Krystalle schmelzen bei 145°, die wasserfreie Substanz sintert dagegen erst bei 240° ein wenig zusammen. Das Glykosid ist unlöslich in kaltem wie in heissem Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Aether. Es enthält keine Methoxylgruppen und ist aus seinen Lösungen kaum durch Gerbsäure fällbar. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure giebt das Digitoxin eine schmutzig braunrote Lösung, die nicht charakteristisch ist. Eine schöne Reaktion erhält man nach Keller in folgender Weise: die Substanz wird in 3 bis 4 ccm Eisessig gelöst; hierzu wird ein Tröpfchen verdünnter Eisenchloridlösung gefügt, so dass der Eisessig nur schwach gelb gefärbt ist, worauf man sorgfältig das gleiche Volumen reiner, konzentrierter Schwefelsäure zufliessen lässt, wobei keine oder nur unbedeutende Mischung der Flüssigkeiten eintreten darf. Zuerst tritt eine schmutzig braungrüne Zone auf, die sich aber sehr rasch verändert, indem sich die oberste Schicht der Schwefelsäure braunrot färbt, während darüber ein breites, intensiv blaugrünes Band auftritt, dessen Färbung bald in indigoblau übergeht. Nach 36 bis 48 Stunden tritt wieder eine grüne Färbung ein, welche dann

nach längerer Zeit in ein schmutziges Braun verblasst. Nach Kiliani soll diese Reaktion, besonders das blaugrüne Band, viel deutlicher hervortreten, wenn man anstatt Eisessig eine Mischung von 1 ccm der beim Digitalin beschriebenen Ferrisulfatlösung mit 100 ccm Eisessig und anstatt reiner Schwefelsäure die nach seiner Vorschrift dargestellte eisenoxydhaltige Schwefelsäure benutzt. Werden 3 mgr Digitoxin in 3 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. gelöst und dann längere Zeit im Wasserbade erwärmt, so entsteht eine grüne bis bräunlichgrüne Farbe, welche beim Verdünnen mit dem gleichen Volumen Wasser unter Eintritt einer schwachen Trübung grünlichgelb wird.

Beim Erhitzen mit Natronlauge in verdünnt-alkoholischer Lösung entsteht die Natriumverbindung einer Säure, der Digitoxinsäure, $C_{34}H_{56}O_{12}$, welche letztere ein krystallisiertes Calciumsalz giebt: $(C_{34}H_{55}O_{12})_2Ca + 3\,H_2O$. Das Digitoxin ist aus der Metallverbindung nicht wiederzugewinnen. Eine gleiche Erscheinung hat Arnaud für das „Digitaline crystallisée" beim Erhitzen mit Barytwasser wahrgenommen. Bei Behandlung des Digitoxins mit 50prozentigem Alkohol und etwas Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur wird es leicht und glatt gespalten in Digitoxigenin und eine Zuckerart, die Digitoxose:

$$\underset{\text{Digitoxin}}{C_{34}H_{54}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + 2\,\underset{\text{Digitoxose.}}{C_6H_{12}O_4}$$

Digitoxose bildet teils prismatische, teils tafelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 101°; mit Hydroxylamin giebt sie ein Oxim der Zusammensetzung $C_6H_{13}O_4N$ und mit Brom eine noch nicht analysierte Verbindung. Spezifische Drehung $[\alpha]_D = +46°$. Bei der Behandlung mit Silberoxyd und nachheriger Destillation nach Abscheidung des Silbers mit Salzsäure konnte im Destillat Essigsäure nachgewiesen werden. Die Digitoxose enthält also eine CH_3-Gruppe gebunden an Kohlenstoff. Mit Blausäure und etwas Ammoniak entsteht die Ammoniakverbindung einer Digitoxosecarbon-

säure. Das Lacton dieser Säure, $C_7H_{12}O_5$, welche mit der Digitalonsäure metamer ist, giebt leicht Krystalle von neutraler Reaktion, welche bei 153—154° schmelzen. Das Calciumsalz der Digitoxosecarbonsäure hat die Zusammensetzung $(C_7H_{13}O_6)Ca$. Die für Digitoxin charakteristische Reaktion mit eisenhaltigem Eisessig und Schwefelsäure wird durch die Digitoxose verursacht, denn mit diesem Zucker tritt sie in gleicher Intensität auf und nicht mit dem zweiten Spaltungsprodukt, dem Digitoxigenin.

Digitoxigenin bildet charakteristische, farblose Krystalle, welche bei 225° zu erweichen beginnen und bei 230° unter Gelbfärbung schmelzen. Es giebt nicht die oben beschriebene Keller'sche Digitoxinreaktion. Mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure entsteht eine eigenartige rote Farbe und tritt auffallend starke Fluorescenz auf. Bei geeigneter Behandlung des Digitoxigenins mit Natronlauge in alkoholischer Lösung in einer Druckflasche bei 100° entsteht die Natriumverbindung einer Säure, der Dixgeninsäure, $C_{22}H_{34}O_5$.

Die Dixgeninsäure krystallisiert in hübschen Nadelbüscheln, welche zwischen 220° und 230° allmählich erweichen. Sie reagiert stark sauer, löst sich aber nur langsam in ätzenden oder kohlensauren Alkalien. Durch Permanganat wird sie in alkalischer Lösung leicht oxydiert. Die Entstehung der Dixgeninsäure lässt sich durch die folgende Gleichung deuten:

$$\underset{\text{Digitoxigenin}}{C_{22}H_{32}O_4} + H_2O = \underset{\text{Dixgeninsäure.}}{C_{22}H_{34}O_5}$$

Die Reaktion gelingt nicht mit kohlensauren Alkalien Die Natriumverbindung, $C_{22}H_{33}O_5Na + H_2O$ sowie die Baryum- und Calciumverbindungen sind schön krystallisiert. Digitoxigenin reagiert bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Phenylhydrazin, salzsaurem Semicarbazid oder Hydroxylamin. Mit konzentrierter Salzsäure in alkoholischer Lösung entsteht Anhydro-Digitoxigenin, $C_{22}H_{30}O_3$, welches

in prächtigen Warzen von farblosen, derben Prismen krystallisiert und bei 215—220° erweicht. Bei der Oxydation des Anhydro-Digitoxigenins in Eisessiglösung mit Chromsäure entsteht Toxigenon, $C_{19}H_{24}O_3$ oder $C_{20}H_{26}O_3$.

Das Toxigenon ist wahrscheinlich identisch mit dem Oxydationsprodukt, welches unter ähnlichen Bedingungen aus dem Digitaligenin erhalten wird. Das Toxigenon krystallisiert in farnkrautartigen, farblosen Aggregaten, welche sich bei 220° gelb färben, aber bei 250° noch nicht geschmolzen sind, sich nicht in Wasser lösen und weder mit Sodalösung noch mit Kalilauge reagieren.

Digitophyllin und Digitaline cristallisée.

Neben den drei beschriebenen und genügend indentifizierten Digitalisglykosiden möchte ich noch zwei andere Körper erwähnen, welche bald als untereinander und mit dem Digitoxin identisch betrachtet worden sind, bald wieder als differente Körper beschrieben werden. Das Digitophyllin, welches bei der Darstellung des Digitoxins nach Kiliani in der mit Aether geschüttelten Flüssigkeit zurückbleibt, bildet prächtige perlmutterglänzende, teils prismatische, teils tafelförmige Krystalle, welche im Gegensatz zum Digitoxin kein Krystallwasser enthalten. Es bleibt im Kappillarrohre bis 224° unverändert und schmilzt gegen 230—232° unter Zersetzung. Mit konzentrierter Salzsäure wird sofort ein reduzierender Körper abgeschieden, welcher wahrscheinlich Digitoxose ist. Mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure reagiert das Digitophyllin ebenso wie Digitoxin. In seinem Lösungsverhältnisse ist es scharf von dem Digitoxin unterschieden, auch unterscheidet es sich davon durch seine geringere Empfindlichkeit gegen sehr verdünnte Salzsäure. Wird das Digitoxin mit fünfprozentiger Salzsäure erwärmt, so wird es sehr bald energisch angegriffen, während das Digitophyllin unter gleichen Bedingungen ganz unverändert bleibt. Das französische Digitaline cristallisée verhält sich

fast ganz ähnlich wie das Digitophyllin, die Indentität beider Körper muss jedoch noch bewiesen werden. Da nun auch das Digitoxin aus den Digitalisblättern erhalten ist und sich in vielen Hinsichten wie oben erwähnt, ähnlich wie Digitophyllin und Digitaline cristallisée verhält, wird die Identität der drei Stoffe von Keller, Arnaud und Adrian angenommen. / Im Widerspruch zu dieser Annahme erklärt Kiliani, dass bei der Darstellung des französischen Produkts kein Digitoxin erhalten wird und begründet dies auf folgende Weise: Nach Vorschrift der Pharmacopée française wird das Rohdigitalin in heissem Alkohol gelöst, die Lösung mit dem halben Gewichte Aether und endlich mit soviel Wasser versetzt, dass sich zwei Schichten bilden. Es ist wahrscheinlich, dass in den Aether nicht bloss die Verunreinigungen übergehen, sondern auch das Digitoxin. Das Digitaline cristallisée wird dabei aus der wässerig-alkoholischen Lösung abgeschieden.

Gratiolin und Gratiosolin.

Diese zwei Glykoside[1]) kommen im Kraute von *Gratiola officinalis* L. vor. Das Kraut wird mit Wasser ausgekocht, der Auszug mit Bleiessig gefällt und das Filtrat mit Natriumkarbonat entbleit. Alsdann wird die Lösung mit Gerbsäure versetzt, der entstandene Niederschlag mit Bleihydroxyd gemischt und mit heissem Alkohol erschöpft. Das alkoholische Filtrat wird mit Tierkohle entfärbt und zur Trockne verdampft. Nachdem durch Aether das Fett und die Gratioloïnsäure entfernt sind, wird durch kaltes Wasser das Gratiosolin ausgezogen und das zurückbleibende Gratiolin durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol oder Wasser gereinigt.

[1]) Marchand, Journ. Chim. med. 21, S. 517; Walz, Jahresb. f. Pharm. 10, S. 65; 14, S. 22; 21, S. 1; 24, S. 4; Kraut, Gmelin's Handbuch 7, S. 1373.

Das Gratiolin, $C_{20}H_{34}O_7$, krystallisiert in feinen, seidenglänzenden, bitterschmeckenden Nadeln, welche bei 200° schmelzen. Es ist sehr schwer löslich in kaltem, etwas leichter in siedendem Wasser, garnicht in Aether. In Alkohol sowie in Ammoniak löst es sich sehr leicht. Konzentrierte Schwefelsäure wird dunkelrot gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in krystallisierbares, in Wasser, Aether und Alkohol lösliches Gratioletin, $C_{17}H_{28}O_5$, in amorphes, in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Gratioleretin und in Zucker.

Das Gratiosolin, $C_{46}H_{84}O_{25}$, bildet ein gelbes, amorphes, bei 125° schmelzendes Pulver, leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr schwer in Aether. Durch verdünnte Säuren oder Alkalien sowie durch Bleioxyd wird es bei mässiger Wärme gespalten in Zucker und Gratiosoletin, $C_{40}H_{34}O_{17}$. Letzteres ist noch ein Glykosid und wird beim Kochen mit verdünnten Säuren weiter gespalten in Zucker, amorphes, harziges Gratiosoleretin, $C_{34}H_{52}O_9$ und Hydrogratiosoleretin, $C_{34}H_{56}O_{11}$. Sämtliche Formeln bedürfen näherer Bestätigung.

Rhinanthin.

Als Rhinanthin[1]) wird ein glykosidischer Körper beschrieben, der in den Samen von verschiedenen *Alectorolophus*-Arten (*Alectorolophus hirsutis* Reich, *A. major, A. minor*), sowie in *Melampyrum cristatum, Euphrasia odontites, Pediculatis palustris, Antirrhinum majus* u. a. vorkommt. Für das Glykosid der Alectorolophusarten wird die Formel $C_{29}H_{52}O_{20}$, für dasjenige aus *Antirrhinum majus* $C_{64}H_{56}O_{40}$ ($C_{32}H_{56}O_{20}$, Phipson) gegeben. Es krystallisiert in kleinen farblosen, bitterlich süss schmeckenden Nadeln, welche leicht löslich sind in Alkohol, sehr leicht in Wasser und aus dieser Lösung durch Bleiessig nicht gefällt werden. Beim Erhitzen

[1]) Ludwig, Arch. d. Pharm. (2) 136, S. 64; 142, S. 199; Phipson, Pharm. Journ. Transact. III, Nr. 953, S. 246.

mit verdünnten Säuren wird es gespalten in einen gährungsfähigen Zucker und das sich in schwarzbraunen Flocken abscheidende Rhinanthogenin, $C_{12}H_{10}O_4$.

Bignoniaceae.

In dieser Familie können wir auf die Anwesenheit von zwei nicht näher definierten Glykosiden hinweisen, die in der Rinde von *Catalpa bignonioides* (Catalpin)[1]) und in den Blättern von *Parmentiera cerifera* Seem[2]) vorkommen.

In der zu den **Orobanchaceae** gehörigen *Epiphegus virginiana* Nutt.[3]) soll ein Glykosid vorkommen.

Globulariaceae.

Globularin,

$C_{15}H_{20}O_8$.

Globularin[4]) kommt neben amorphem Globularescin und amorpher Globularitanninsäure vor in den Blättern von *Globularia Alypum* L. und *Globularia vulgaris*. Es bildet eine amorphe Masse, welche in Wasser und in Alkohol löslich, in Aether unlöslich ist. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Zucker und Globularetin, wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{20}O_8 = C_9H_6O + C_6H_{12}O_6 + H_2O$$
Globularin Globularetin.

Beim Erhitzen des Globularetins mit Kalilauge geht es in Zimmtsäure, $C_9H_8O_2$ über, diese soll auch als solche in den *Globularia*-Arten vorkommen.

---

[1]) Hartwich, Neuere Arzneidrogen, S. 91.

[2]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., S. 153.

[3]) Hartwich, l. c., S. 136.

[4]) Walz, N. Jahrb. f. Pharm. 13, S. 281; Heckel und Schlagdenhauffen, Ann. Chim. und Phys. V, 28, S. 72.

Rubiaceae.

Wir kennen in dieser Familie verschiedene glykosidliefernde Pflanzen, von welchen wohl die *Rubia*-Arten wegen ihres Gehalts an wertvollen Farbstoffen die bekanntesten sind. Die hier beschriebenen Glykoside sind Chinovin, Chinagerbsäure, Chinovagerbsäure, Danaïn, Caïncin, Randiasaponin, Randiasäure, Cephalanthin, Kaffeegerbsäure, Morindin und die Glykoside der Krappwurzel. Weiter sei hier das Vorkommen von Crocin in *Gardenia grandiflora* und von Aesculin in *Hymediction*-Arten erwähnt. In den Blättern von *Eriostoma albicaulis* Boiv. und von *Exostemma longiflorum* kommen ebenfalls nicht näher studierte glykosidische Verbindungen vor.[1])

Chinovin.

Chinovin[2]) (Chinovabitter), $C_{30}H_{48}O_8$ (oder $C_{38}H_{62}O_{11}$) existiert in zwei isomeren Formen, welche als α-Chinovin und β-Chinovin bezeichnet werden. Das β-Chinovin unterscheidet sich von der α-Verbindung hauptsächlich durch die Unlöslichkeit in absolutem Aether und Essigäther. α-Chinovin wurde zuerst aufgefunden in der falschen Chinarinde, der China nova, welche von *Ladenbergia oblongifolia* Karst. herstammt. Später wurde es in allen Teilen

[1]) Gresshoff, Tweede Versl. u. s. w., S. 97 u. 105.

[2]) Pelletier u. Caventou, J. d. Pharm. (2) 7, S. 112; Winckler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 40, S. 323; Repert d. Pharm. 40, S. 116; 51, S. 193; 75, S, 293; 81, S. 42, 51, S. 332; 91, S. 314, (3) 4, S. 206; Petersen, Ann. d. Chem. u. Pharm. 17, S. 164; Schnedermann, Ebenda 45, S. 277; Hlasiwetz, Ebenda 79, S. 145; 111, S. 182; Rembold, Ebenda 145, S. 5; Rochleder, Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 537; Journ. f. pract. Chem. 102, S. 16; de Vry, Journ. d. Pharm. (3) 37, S. 255; Pharm. J. and Trans. (3) 4, S. 181; Liebermann und Giesel, Ber. d. d. chem. Ges. 16 (1883), S. 926; Liebermann, Ebenda 17 (1884), S. 868; Oudemans, Rec. d. Trav. Chim. des Pays bas 2 (1883), S. 160.

der auf Java kultivierten *Cinchona Calisaya*, in den meisten echten Chinarinden, in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Rutaceae), und in der Tormentillawurzel nachgewiesen.

Zur Darstellung kocht man die Rinde von China nova mit Kalkmilch aus und fällt die Lösung mit Salzsäure. Der Niederschlag wird wiederholt in Kalkmilch gelöst, mit Salzsäure gefällt und schliesslich durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser rein erhalten.

α-Chinovin bildet ein weisses, sehr lockeres, krystallinisches Pulver von langsam hervortretendem, bitteren Geschmack, gar nicht in kaltem und nur äusserst wenig in heissem Wasser löslich. Leichter löst es sich in verdünntem Alkohol und kann daraus durch Zusatz von Wasser in bestimmtem Verhältnisse wieder in glitzernden Schüppchen gefällt werden. Aus stärkerem Alkohol krystallisiert es in rosettenförmig gruppierten, sehr kleinen Nadeln. In Benzol, Chloroform und absolutem Aether ist es sehr schwer löslich, viel besser in Alkalien, Ammoniak, Kalkmilch und Barytwasser. Es ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = +59{,}1^0$, die Fehling'sche Lösung wird nicht reduziert und Hefe ist ohne Einfluss. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Glykosid unter Entwickelung von CO mit orangegelber Farbe. Mit Bleiacetat in alkoholischer Lösung entsteht eine Bleiverbindung, $PbO\ C_{30}H_{48}O_8$. Beim Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung des α-Chinovins tritt Spaltung ein unter Bildung von Chinovasäure und einer Zuckerart, der Chinovose.

Diese Spaltung tritt noch leichter ein unter dem Einfluss von Natriumamalgam. Der Zucker verbindet sich aber bei seinem Entstehen unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure unmittelbar mit Alkohol zu einem secundären Glykosid, dem Aethyl-Chinovosid, welches ursprünglich als eine eigene Zuckerart betrachtet und mit dem Namen Chinovit bezeichnet wurde.

β-Chinovin kommt nur in den Cuprearinden vor, welche von *Remija*-Arten und von *Ladenbergia peduncalata* herstammen. Es wird bei der Darstellung der Alkaloide aus der Rinde erhalten indem man das Gemisch von Alkaloiden und Glykosid mit Salzsäure trennt. Das rohe Chinovin wird dann aus seiner Lösung in Kalkmilch mit Salzsäure gefällt und schliesslich in Alkohol gelöst. Durch Zusatz von konzentriertem Ammoniak zu der warmen Lösung erhält man dann eine unlösliche Ammoniakverbindung, welche abgepresst und wieder durch Essigsäure zerlegt wird. Eventuell wird die Ueberführung in die Ammoniakverbindung wiederholt und zuletzt das β-Chinovin aus seiner alkoholischen Lösung mit Wasser niedergeschlagen. Aus verdünntem Alkohol wird das β-Chinovin in Schuppen erhalten, welche gegen 235° unter Zersetzung schmelzen. In absolutem Aether und in Essigäther ist es unlöslich. Sehr charakteristisch ist das Verhalten gegenüber absolutem Alkohol. Es löst sich darin unter Wärmeentwickelung sehr leicht auf, scheidet sich aber aus dieser Lösung nach einiger Zeit in Form einer Verbindung mit fünf Molekülen Alkohol wieder fast vollständig aus. Diese Alkoholverbindung bildet grosse, glasglänzende, anscheinend rhombische Prismen, welche an der Luft schnell verwittern und bei 70—80° in ihrem Krystallalkohol schmelzen. β-Chinovin dreht ebenfalls die Polarisationsebene nach rechts, das Drehungsvermögen ist aber nur ungefähr halb so gross, als das der α-Verbindung $[\alpha]_D = + 27{,}9°$. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, die an der Luft in Kirschrot übergeht. Unter den Einfluss von Salzsäuregas in alkoholischer Lösung verhält es sich fast genau wie das α-Chinovin und giebt dieselben Spaltungsprodukte, anscheinend in nur etwas anderen Mengenverhältnissen.

Chinovose, $C_6H_{12}O_5$, ist ein gelblicher, stark reduzierender Sirup. Sie giebt mit Phenylhydrazin ein krystallisierbares Ozason, $C_6H_{10}O_3(N_2H.C_6H_5)_2$, welches bei 194° schmilzt.

Diese Zuckerart ist eine Methylpentose, isomer mit Rhamnose und Fucose. Sie ist rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 78{,}1^0$. Wie schon oben erörtert, tritt die Chinovose bei der Spaltung des Chinovins unmittelbar in Verbindung mit Aethylalkohol und bildet ein secundäres Glykosid, welches früher als eigene Zuckerart unter dem Namen Chinovit beschrieben wurde. Die Bildung des Chinovits braucht nicht als etwas besonderes angesehen zu werden, da sich bei der üblichen Spaltung des Chinovins mit Salzsäuregas in alkoholischer Lösung der entstandene Zucker gerade unter denjenigen Bedingungen befindet, welche für die Bildung der Alkoholglykoside am günstigsten sind. Beim Erhitzen des Chinovits in wässeriger Lösung mit verdünnter Säure wird es in seine Komponenten, Alkohol und Chinovose gespalten:

$$\underset{\text{Chinovit}}{C_6H_{11}O_5 . C_2H_5} + H_2O = \underset{\text{Chinovose.}}{C_6H_{12}O_5} + C_2H_5OH$$

Das Chinovit bildet eine amorphe, zerfliessliche, hygroskopische Masse, die bei 60° schmilzt und in kleiner Menge bei 300° unzersetzt destilliert. Es schmeckt anfangs süsslich, nachher stark bitter.

Chinovasäure, $C_{32}H_{48}O_6$ (?), welche als Spaltungsprodukt des Chinovins auftritt, wird auch fertig gebildet in den auf Java kultivierten Chinabäumen und in reichlicher Menge in der Tormentillwurzel von *Potentilla Tormentilla* Schr. gefunden. Die Chinovasäure bildet ein blendend weisses, lockeres Pulver, welches aus kleinen Krystallnadeln besteht. Sie löst sich sehr schwer selbst in siedendem Alkohol, sowie in Aether und Eisessig, gar nicht in Wasser und Chloroform. In Alkalien, Ammoniak und alkalischen Erden löst sie sich dagegen leicht, ebenso in kohlensauren Alkalien, aus denen sie die Kohlensäure austreibt. Die alkalischen Lösungen schäumen stark beim Schütteln und scheiden auf Zusatz einer Mineralsäure die Chinovasäure in hydratischer Form als ein Gallerte ab. Sie ist rechsdrehend. Die

Chinovasäure löst sich in Essigsäureanhydrid: diese Lösung nimmt auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure eine sehr intensive, schön rote Färbung an. Beim Erhitzen auf 295—300° spaltet die Chinovasäure Kohlensäure ab und bildet Brenzchinovasäure. Diese Brenzchinovasäure entsteht auch beim Erhitzen der Chinovasäure für sich im zugeschmolzenen Rohre. In reiner konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Chinovasäure unter Bildung von Kohlenoxyd, Novasäure, Apochinovasäure und Chinochromin. Das Kohlenoxyd wird wahrscheinlich sekundär gebildet aus vorher entstandener Ameisensäure. Die Chinovasäure ist eine sehr schwache Säure, welche amorphe Salze giebt. Das Kaliumsalz giebt mit Aethyljodid einen Diäthylester, $C_{32}H_{46}O_6(C_2H_5)_2$.

Brenzchinovasäure, $C_{31}H_{48}O_4$, krystallisiert in kleinen, asbestähnlichen Nadeln, welche unter vorhergehendem Erweichen bei 216° schmelzen. Sie ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Petroläther, leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Aus der Eisessiglösung scheiden sich nach einiger Zeit schwer lösliche Blättchen einer Essigsäureverbindung ab. Durch Jodwasserstoffsäure wird sie zu Chinoterpen reduziert. Brenzchinovasäure ist eine schwache Säure; das Kaliumsalz zersetzt sich schon beim Waschen mit Wasser. Die alkalischen Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Mit Barythydrat entsteht ein Salz $(C_{31}H_{47}O_4)_2Ba$.

Novasäure krystallisiert sowohl aus Benzol wie aus Alkohol in farblosen Nadeln oder derben Krystallgruppen, welche bei 256° schmelzen.

Apochinovasäure, $C_{16}H_{26}O_4$, ist gelatinös, giebt aber ein in Nadeln krystallisierendes Natriumsalz, $C_{16}H_{25}O_4Na + 3\,1/2\,H_2O$.

Chinochromin, $C_{30}H_{46}O_2$, ist ein indifferenter, dem Anthrachinon ähnlicher, in gelben Nadeln krystallisierender Körper, welcher bei circa 252° schmilzt. Es ist leicht löslich in Chloroform und in heissem Eisessig, sehr schwer in Al-

kohol. Die Lösung in Eisessig wird durch etwas festes Eisenchlorid schön und dauernd rot gefärbt; die gleiche Färbung tritt auf beim Versetzen mit einer Spur Kaliumchlorat und Salzsäure, wobei zugleich eine lebhaft grüne Fluorescenz zu Tage kommt.

Chinoterpen entsteht ausser aus Brenzchinovasäure durch Reduktion des Chinochromins mit Jodwasserstoffsäure. Es bildet eine amorphe, kopalähnlich blau fluoreszierende, glasartige Masse, welche rechtsdrehend ist.

Chinagerbsäure.

Die Chinagerbsäure[1]) kommt in den echten Chinarinden vor. Zur Darstellung wird aus dem wässerigen Dekokt der Rinde mit Magnesia etwas Chinarot entfernt und dann mit Bleizucker die unreine Chinagerbsäure niedergeschlagen. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei Chinovasäure und etwas Chinarot beim Schwefelblei zurückbleiben und Chinagerbsäure mit Chinarot im Filtrat gefunden werden. Das Filtrat wird mit Bleiessig gefällt und der Niederschlag mit Essigsäure behandelt, wobei Chinarot zurückbleibt. Die gelöste Gerbsäureverbindung wird wieder durch Ammoniak und etwas Bleiacetat niedergeschlagen und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Chinagerbsäure bildet eine hygroskopische, gelbe Masse, welche sich namentlich bei Gegenwart von Alkalien an der Luft unter Sauerstoffaufnahme leicht zersetzt. Die Lösungen der Chinagerbsäure werden durch Eisenoxydsalze grün, durch Brechweinsteinlösung graugelb, auch durch Leim, Eiweiss und Stärke gefällt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird die Säure in Zucker und braunrotes, unlösliches Chinarot gespalten. Chinarot, $C_{28}H_{22}O_{14}$, giebt beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure und Essigsäure. Es löst sich in Alkalien,

[1]) Pelletier und Caventou, Ann. Chim. Phys. (2) 15, S. 337; R. Schwarz, Journ. f. pract. Chem. 56, S. 76.

die ammoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum dunkelrotbraune Niederschläge. Die gebildeten Verbindungen haben die Zusammensetzung $C_{28}H_{20}O_{14}Ca$ und $C_{28}H_{20}O_{14}Ba$.

Chinovagerbsäure.

Diese Gerbsäure[1]) wird in der falschen Chinarinde, China nova s. surinamensis, gefunden. Man erhält sie durch Auskochen der Rinde mit Wasser und Fällen dieses Auszuges mit Bleizucker. Das Filtrat wird in drei gleiche Teile geteilt, der eine Teil mit Bleiessig ausgefällt und ohne zu filtrieren wieder mit den zwei anderen Teilen gemischt. Jetzt wird filtriert und aus dem Filtrat die Chinovagerbsäure mit Bleiessig niedergeschlagen. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff wird alsdann die freie Gerbsäure erhalten. Sie bildet eine in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether unlösliche, durchsichtige, bernsteingelbe Masse, welche mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne und mit Ammoniak eine braune Färbung giebt. In alkalischer Lösung absorbiert sie gleichwie die Chinagerbsäure sehr leicht Luftsauerstoff; es scheidet sich dabei ein rotes Pulver ab. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren spaltet sich die Chinovagerbsäure in Zucker und Chinovarot. Chinovarot ist eine fast schwarze, glänzende, harzähnliche Masse, welche sich zu einem dunkelroten Pulver zerreiben lässt und sich im allgemeinen dem Chinarot ähnlich verhält.

Danaïn.

Aus der Wurzel von *Danais fragans* wurde ein Glykosid[2]) dargestellt, welches den Namen Danaïn erhielt. Es ist der färbende Bestandteil dieser Wurzel.

---

[1]) Hlasiwetz, Ann. Chem. und Pharm. 79, S. 130; Rembold, Ebenda 143, S. 273.

[2]) E. Heckel und F. Schlagdenhauffen, C. rend. 101 (1885), 955—57.

Es stellt ein grünlichbraunes Pulver dar, löslich in Alkohol, Aceton und Methylalkohol, weniger in Chloroform und Aether, sehr wenig löslich in kaltem Wasser. In heissem Wasser ist es völlig löslich. Die Zusammensetzung ist $C_{14}H_{14}O_5$.

Bei der Hydrolyse spaltet sich dieses Glykosid in einen harzigen Körper, das Danaïdin und Glukose nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Danaïn}}{2\,C_{14}H_{14}O_5} + 2\,H_2O = \underset{\text{Danaïdin.}}{C_{22}H_{20}O_6} + C_6H_{12}O_6$$

Caïncin (Caïncasäure).

Caïncin[1]) ist ein glykosidischer Bestandteil der Caïncawurzel, welche von *Chiococca anguifuga* Mart. und *Ch. racemosa* Jacq. herstammt. Zur Darstellung wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, die Lösung durch Fällen mit Bleizucker gereinigt und alsdann das Glykosid mit Bleiessig niedergeschlagen. Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Aus wässerigem Alkohol krystallisiert das Caïncin in fein verfilzten, seidenglänzenden Nadeln von langsam hervortretendem, bitterem und adstringierenden Geschmack. Es löst sich leicht in kochendem Alkohol, sehr schwer jedoch in Wasser und Aether. Beim Behandlen einer alkoholischen Caïncinlösung mit Natriumamalgam entsteht Buttersäure und eine Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$:

$$\underset{\text{Caïncin}}{C_{40}H_{64}O_{18}} + H_4 = C_{36}H_{58}O_{15} + \underset{\text{Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + H_2O$$

Durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure tritt Spaltung ein unter Bildung einer Zuckerart und einer Verbindung Caïncetin:

---

[1]) Francois, Pelletier und Caventou, Ann. Chim. et Phys. (2) 44, S. 296; Liebig, Pogg. Ann. 21, S. 38; Rochleder und Hlasiwetz, Journ. f. pr. Chem. 51, S. 415; Rochleder, Ebenda 85, S. 284; 102, S. 16.

$$C_{40}H_{64}O_{18} + 3H_2O = 3C_6H_{12}O_6 + C_{22}H_{34}O_3$$
Caïncin — Caïncetin

Wird Caïncin mit verdünnter wässeriger Salzsäure gekocht, so zerfällt es in Zucker und eine in Wasser unlösliche Verbindung, die Chiococcasäure. Diese spaltet sich bei weiterer Behandlung in Zucker und Caïncetin. Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn das Caïncin kurze Zeit mit rauchender Salzsäure in Berührung gelassen wird.

Caïncetin bildet eine undeutlich krystallinische Masse, welche aus ihrer alkoholischen Lösung durch Wasser gallertartig gefällt wird. In der Kalischmelze liefert es Buttersäure und eine dem Aescigenin homologe und sehr ähnliche Substanz, Caïncigenin, $C_{14}H_{24}O_2$. Die oben erwähnte Verbindung $C_{36}H_{58}O_{15}$ liefert beim Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure Zucker und einen in Aether leicht löslichen Körper, $C_{18}H_{28}O_2$.

Randia-Saponin und Randiasäure.

Diese beiden zu der Gruppe der Saponinsubstanzen gehörigen Glykoside[1]) kommen in den Früchten von *Randia dumetorum* Lam. vor. Zur Darstellung wird das mit Wasser aufgeweichte Fruchtmus im Dampfbade zu einem Extrakt eingedampft. Das getrocknete und feinzerriebene Extrakt wird mit der 9fachen Gewichtsmenge Wasser zu einem gleichmässigen Brei verrührt, alsdann mit dem doppelten Volumen Alkohol gemengt und nach 24 Stunden filtriert. Der Rückstand wird nochmals mit der Hälfte der vorigen Menge eines Gemisches aus 1 Vol. Wasser und 2 Vol. Alkohol ausgezogen und wieder nach 24 Stunden filtriert. Die vereinigten Filtrate werden zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol so lange ausgekocht, als dieser noch gefärbt erscheint. Die Randiasäure geht hierbei in Lösung, während das Randia-Saponin zurückbleibt. Letzteres wird

[1]) M. Vogtherr, Arch. d. Pharm. 232 (1894), S. 489.

durch wiederholtes Lösen in Alkohol und nachheriges Fällen mit Aether gereinigt. Um zu prüfen, ob das erhaltene Saponin frei von Randiasäure ist, kocht man eine Probe mit 96prozentigem Alkohol und schichtet die erhaltene Lösung auf das 10fache Volumen Wasser. Enthält die Lösung nur Saponin, so entsteht keine trübe Zone und beim Umschütteln bleibt die stark schäumende Flüssigkeit klar. Bei Anwesenheit von Randiasäure entsteht entweder eine trübe Zone oder es trübt sich die Flüssigkeit wenigstens beim Umschütteln.

Randia-Saponin bildet zerrieben ein weisses, amorphes Pulver, welches beim Erhitzen auf 245° sich zu bräunen anfängt, bei 250° braun gefärbt ist und unter teilweisem Schmelzen aufschäumt. Es ist nicht hygroskopisch, löst sich leicht in Wasser und warmem, verdünnten Alkohol, nicht aber in absolutem Alkohol und in Aether. Die wässerigen Lösungen reagieren neutral, schäumen stark beim Schütteln und sind je nach der Konzentration schleimig bis dickflüssig und dann in der Kälte gelatinös. Starke Lösungen werden durch konzentriertes Barytwasser gefällt. Bleiacetat sowohl wie Bleiessig fällen die wässerige Lösung. Salzsäure von 25 Proz. und verdünnte Schwefelsäure (1—5) fällen das Randia-Saponin als solches. In einem Reagenzglas mit einem Tropfen Wasser und 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, entsteht eine rosenrote Flüssigkeit, welche einen grünen Reflex zeigt. Beim Erhitzen wird das Randia-Saponin in ein nicht näher definiertes Zuckergemisch und Randia-Sapogenin gespalten. Letzteres bildet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Aether, leichter in Alkohol und Eisessig. Beim Erhitzen bräunt sich das Sapogenin und überzieht sich dabei mit einem Hautwerk büschelig abstehender, farbloser Nadeln, welche in Wasser nicht, wohl aber in Alkohol löslich sind und neutral reagieren. Für die prozentische Zusammensetzung wurde gefunden C. = 61,97 und H. = 9,81 %, woraus die Formel $C_{26}H_{50}O_9$ als wahrscheinlichste abgeleitet wurde.

Randiasäure wird in unreinem Zustande durch Eindampfen der obenerwähnten alkoholischen Lösung erhalten. Zur Reinigung wird sie zuerst in Sodalösung eingetragen, aus dieser Lösung mit Schwefelsäure oder Salzsäure wiedergefällt und der Niederschlag wiederholt mit Wasser gewaschen. Schliesslich wird das erhaltene Produkt in möglichst wenig Alkohol durch Kochen gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Aether versetzt. Der entstandene Niederschlag, welcher hauptsächlich aus Randia-Saponin besteht, wird nochmals gelöst und wieder mit Aether gefällt. Die Filtrate, welche die Randiasäure enthalten, werden mit 10—15 Vol. Aether gefällt. Das so entstandene Produkt wird eventuell nochmals der gleichen Operation unterworfen. Die Randiasäure bildet ein gelblichweisses, undeutlich krystallinisches Pulver, welches bei 208 —210° schmilzt, sehr schwer löslich ist in Wasser und absolutem Aether, leicht in Alkohol, Aether-Alkohol und Eisessig. Mit Alkalien giebt es Salze, welche in verdünnter Lösung stark schäumen. Die wässerigen Lösungen werden durch Calciumchlorid, Barytwasser, Ferrosulfat, Ferrichlorid, Cuprisulfat, Bleiacetat, Mercuronitrat und Silbernitrat gefällt. Die Formel der Randiasäure, $C_{30}H_{52}O_{10}$, passt in die Kobert'sche Reihe, $C_nH_{2n-8}O_{10}$, die Eigenschaften derselben sind im allgemeinen denen der Quillajasäure sehr ähnlich.

Cephalanthin.

In der Rinde von *Cephalanthus occidentalis* kommen drei verschiedene Körper mit glykosidischen Eigenschaften vor,[1]) Cephalanthin, Cephalanthusgerbsäure und Cephalanthussaponin. Zur Darstellung wird die grobgepulverte Rinde

[1]) E. Claasen, Pharm. Ztg. 34, S. 384; C. Mohrberg, Arbeit des Pharmak. Inst, d. Univ. Dorpat VIII (1892), S. 23.

einmal mit Wasser ausgekocht, ausgepresst und die schwarzbraune Flüssigkeit durch Absetzenlassen geklärt. Die Flüssigkeit wird dann einer fraktionierten Fällung mit Bleiacetat resp. Bleiessig unterworfen. Der erste durch teilweisen Bleiacetatzusatz bewirkte Niederschlag besteht hauptsächlich aus den Bleiverbindungen der Farbstoffe und des Cephalanthins, die nachfolgende Fällung aus gerbsaurem Blei und der aus dem neutralen Filtrate vom gerbsauren Blei durch Bleiessig erhaltene Niederschlag aus Saponinblei. Die Gewinnung des Cephalanthins aus dem zuerst entstandenen Bleiniederschlag kann auf zweierlei Art geschehen, entweder durch Auskochen des getrockneten, fein zerriebenen Niederschlags mit Alkohol, darauffolgendes Filtrieren und Verdünnen des letzteren, oder nach der folgenden, bequemer ausführbaren Methode: Der Bleiniederschlag des Farb- und Bitterstoffes wird, feucht wie er ist, direkt mit verdünnter Ammoniaklösung einige Zeit im Dampfbade digeriert, worauf man die neben dem Cephalanthin in Lösung gegangenen Farb- und Gerbstoffe mit Barytwasser ausfällt und die von letzteren abfiltrierte Flüssigkeit mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Das als weissgrauer Bodensatz sich absetzende Cephalanthin wird von der darüberstehenden Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt, auf dem Filter ausgewaschen, getrocknet und nach der unten angegebenen Methode gereinigt. Die Hauptmenge des Cephalanthins bleibt beim einmaligen Auskochen der Rinde mit Wasser zurück. Um diesen Rest zu gewinnen wird die ausgekochte Rinde zweimal mit überschüssiges Kalkhydrat enthaltendem Wasser über freiem Feuer gekocht, worauf man die so erhaltenen Auszüge konzentriert. Das überschüssige Kalkhydrat wird durch Kohlensäuregas niedergeschlagen, wobei gleichzeitig die gelösten Farbstoffe mit niedergerissen werden. Nach 24 Stunden wird die klar abgestandene Flüssigkeit abgehebert und der Niederschlag auf dem Filter ausgewaschen. Zweckmässig ist es statt des reinen Wassers Kalkwasser zum Auswaschen

zu benutzen. Das Filtrat scheidet auf Zusatz von Salzsäure das Cephalanthin als graubraunen Niederschlag ab, der nach mehrstündigem Stehen sich ganz gut absetzt und durch Dekantieren gewaschen werden kann. So lange als die Waschwässer noch sauer sind, geht sehr wenig Cephalanthin in Lösung, viel aber, nämlich fast der dritte Teil der ganzen Ausbeute, wenn die freie Säure durch wiederholtes Waschen weggeschafft ist. Die letzten Waschwässer sollen deshalb auf Cephalanthin weiter verarbeitet werden. Zur weiteren Reinigung wird das so erhaltene und getrocknete Cephalanthin mit Alkohol mehrmals ausgezogen; die vereinigten Lösungen werden konzentriert und behufs Entfernung der Verunreinigungen mit dem 4—5fachen Volum Aether versetzt. Die Alkohol-Aetherlösung des Cephalanthins wird durch Erwärmen vom Aether befreit und die konzentrierte alkoholische Lösung unter Vermeidung des Umrührens in überschüssiges destilliertes Wasser gegossen. Die anfangs auf der Oberfläche des Wassers schwimmende Cephalanthinlösung vermischt sich bald mit dem Wasser; die dadurch ausgeschiedenen schneeweissen Flocken sinken zu Boden und können auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden.

Cephalanthin bildet ein weisses, lockeres, amorphes Pulver von äusserst bitterem Geschmack. Zwei Tropfen einer wässerigen Lösung von 1 Teil Cephalanthin auf 15000 Teil Wasser schmecken noch deutlich bitter. In Aethylalkohol, Amylalkohol, Essigäther, Ammoniak und Natronlauge löst es sich leicht auf, schwieriger in den Lösungen der Alkalikarbonate und der alkalischen Erden, in heissem und kaltem Wasser, Aether und Chloroform. Unlöslich ist es in Benzol und Petroleumäther. Mit einigen Tropfen Alkohol befeuchtet zerfliesst es zu einer sirupdicken, kaum gelblichen Flüssigkeit. Es verhält sich wie eine schwache Säure und ist im Stande die Kohlensäure aus den Karbonaten der Alkalien und der alkalischen Erden auszutreiben. Durch Säuren, selbst durch die organischen,

wird das Cephalanthin wieder aus seinen Verbindungen mit den Alkalien ausgeschieden. Cephalanthin schmilzt bei 180,1° (korrigiert). Die optische Drehung wurde $[\alpha]_D = +20{,}25^0$ gefunden, die chemische Zusammensetzung und Molekulargrösse entspricht der Formel $C_{22}H_{34}O_6$.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Cephalanthin in Zucker und Cephalantheïn gespalten. Am bequemsten geht die Spaltung mit Schwefelsäure (Salzsäure ist weniger geeignet) in alkoholischer Lösung vor sich; eine vollkommene Spaltung tritt ein, wenn das Cephalanthin mit 3 prozentiger alkoholischer Schwefelsäure während vier Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt wird. Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cephalanthin}}{C_{22}H_{34}O_6} + 3\,H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Cephalantheïn.}}{C_{16}H_{28}O_3}$$

Das **Cephalantheïn**, welches durch Lösen in Natriumkarbonat und nachheriges Fällen mit Salzsäure gereinigt werden kann, stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar; mikroskopisch zeigt es sich als kleine Würfel. Es löst sich in Aether, Essigäther wie besonders in Alkohol viel schwerer, als Cephalanthin. In Benzol und Chloroform ist das Cephalantheïn fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkalien und deren Karbonaten. Der bei der Spaltung gebildete Zucker ist Glukose oder Galaktose.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cephalanthin anfangs orange, nach 2 Stunden himbeerrot. Zusatz von Kaliumbichromat führt die Farbe zuletzt in grün über. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie schnell dunkelrot. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure färbt sich das Cephalanthin schön violett. Vanadinschwefelsäure färbt rosa. Durch gelindes Erwärmen des Cephalanthins mit einer Lösung von α-Naphtol in Schwefelsäure entsteht zuerst eine dunkelrote, dann violettwerdende Färbung der Flüssigkeit, letztere scheidet mit Wasser versetzt einen blauvioletten Niederschlag aus, der sich in Natronlauge mit

goldgelber Farbe löst. Eine Lösung von Thymol in Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen mit dem Glykosid rotviolett und giebt auf Zusatz von Wasser einen rotvioletten Niederschlag, der sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst. Cephalanthin wird sowohl durch neutrales als durch basisches Bleiacetat gefällt.

Cephalanthus-Saponin

ist das zweite Glykosid der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*. Zur Darstellung wird das wässerige Dekokt zuerst durch Zusatz von Bleiacetat von der Gerbsäure befreit, dann nach der Neutralisation mit Bleikarbonat im Dampfbade konzentriert und mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das abgeschiedene Schwefelblei wird nach dem Trocknen mit 60—80 prozentigem Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung nach der unten beschriebenen Methode behandelt. Das wässerige Filtrat von Schwefelblei dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein und kocht mit Alkohol von 80 Proz. mehrmals aus. Die vereinigten alkoholischen Saponinlösungen werden konzentriert und nach dem Erkalten mit dem 2—4 fachen Vol. Aether versetzt. Das hierbei nach 23 Stunden abgeschiedene Saponin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und nachheriges Fällen mit Aether gereinigt. Der so erhaltene Körper zeigt die charakteristischen Saponineigenschaften. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, der Geschmack ist bitter und verursacht Kratzen im Halse. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Zucker und einen zweiten Körper. Durch Barythydrat sowie durch Bleiessig wird es aus seinen Lösungen gefällt. Die roten Blutkörperchen werden durch Cephalanthussaponin gelöst.

Die Cephalanthus-Gerbsäure, deren glykosidische Natur noch nicht sichergestellt ist, wird durch Fällung

mit Bleiacetat oder durch Ausschütteln mit Essigäther erhalten.

Kaffeegerbsäure,

$C_{15}H_{18}C_8$.

Die Kaffeegerbsäure[1]) ist zuerst im Kaffee aufgefunden worden; später erwies sich die Matégerbsäure aus *Ilex paraguariensis* mit ihr identisch, ausserdem wurde sie in den Samen von *Strychnos nux vomica* nachgewiesen. Zur Darstellung wird ein Kaffeeauszug mit Bleiessig behandelt, der erhaltene Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf filtriert und die Lösung auf dem Wasserbade bis zum spez. Gew. 1,17° konzentriert.

Die Kaffeegerbsäure ist amorph, ihre wässerige Lösung reagiert schwach sauer. Mit Silbernitrat entsteht in der konzentrierten wässerigen Lösung in der Kälte ein gelblichweisser, in mehr Wasser leicht löslicher Niederschlag, nach kurzer Zeit tritt jedoch — bei gelindem Erwärmen sofort — Reduktion unter Spiegelbildung ein. Ammoniakalisches Silbernitrat wird sofort in der Kälte reduziert. In verdünnten Lösungen entsteht hierbei eine momentane Braunfärbung mit prachtvoll russischgrüner Fluorescenz. Die mit Alkalien versetzte wässerige Lösung färbt sich infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff sofort grün, später schwarz. Eine solche oxydierte Lösung kann durch Natriumamalgam oder durch Zink mit verdünnter Schwefelsäure wieder völlig entfärbt werden. Die salzartigen Verbindungen dieser Gerbsäure, — dies ist charakteristisch, — sind nur in absolut-neutraler Lösung unlöslich, d. h. die in den wässerigen Lösungen derselben durch Metallsalze erzeugten Niederschläge, entstehen nur nach vorheriger genauer Neutralisation. Chlorbaryum oder besser Baryumhydroxyd, sowie

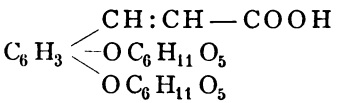
[1]) Rochleder und Hlasiwetz, Ann. der Chem. und Pharm. 76, S. 338; Hlasiwetz, Ebenda 142, S. 220; Tracte d. Chim. organ. Bd. III, 1854, S, 886; Kunz-Krause, Arch. d. Pharm. 1893, S. 613; Cazeneuve und Haddon, Journ. d. Pharm. 1897, S. 59; G. Sander, Arch. d. Pharm. 1897, S. 134.

Bleiacetat erzeugen in der wässerigen Lösung amorphe, schön hochgelbgefärbte Niederschläge. Dieselben sind in warmem Wasser unlöslich, leicht löslich in verdünnten, selbst organischen Säuren und in Alkalien. Ferrichlorid erzeugt in den verdünnt-wässerigen Lösungen eine russischgrüne Färbung, während sich aus konzentrierten Lösungen ein schwarzgrüner Niederschag ausscheidet. Gleichzeitig wird ein Teil des Ferrichlorids zu Ferrosalz reduziert, denn das Filtrat vom Niederschlage giebt mit Ferricyankalium starke Eisenoxydulreaktion. Quecksilberchlorid in salzsaurer Lösung wird nicht reduziert. Mit Kupfersulfat entsteht ein gelblichgrüner Niederschlag, Fehling'sche Lösung wird beim Erwärmen reduziert. Salpetrigsäurehaltige Salpetersäure bewirkt eine blutrote, auf Zusatz von Bromwasser in gelb übergehende Farbe, während Natriumhypochlorid momentane Grünfärbung hervorruft, die schnell in Blutrot übergeht, welch letzterer Farbeton bald völliger Entfärbung Platz macht. Hierbei konnte deutlich Chlorentwickelung beobachtet werden. Auf Zusatz von Ammon tritt wieder, und zwar dauernd, Rotfärbung ein.

Beim Verseifen mit konzentrierter Kalilauge entsteht Kaffeesäure, bei der trocknen Destillation entsteht Brenzcatechin. Wird Kaffeegerbsäure mit verdünnter Salzsäure erhitzt, so tritt nur eine teilweise Spaltung ein. Hierbei wird Kaffeesäure und eine nicht krystallisierbare, inaktive Zuckerart erhalten. Leicht tritt die Spaltung ein durch Brom oder durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure in der Kälte. Mit Brom entsteht neben der Zuckerart Monobromkaffeesäure. Durch salpetrigsäurehaltige Salpetersäure wird die Gerbsäure zunächst in Zucker und Kaffeesäure gespalten, aus letzterer entsteht alsdann Oxalsäure, Brenzcatechin und Blausäure:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ CH=CH.COOH \\ \text{Kaffeesäure} \end{array} + HNO_2 = HCN + \underset{\text{Oxalsäure}}{C_2O_4H_2} + \underset{\text{Brenzcatechin.}}{C_6H_4(OH)_2}$$

Unter geeigneten Umständen lässt sich aus der Kaffeegerbsäure mit Phenylhydrazin ein Osazon darstellen, welches bei 180° schmilzt. Die bei der Spaltung der Kaffeegerbsäure gebildete Kaffeesäure ist Dioxyzimmtsäure, und da dieselbe wahrscheinlich zwei Zuckermoleküle gebunden enthält, lässt sich die Formel der Kaffeegerbsäure wie folgt schreiben:



Kaffeegerbsäure.

Morindin,

$C_{28}H_{30}O_{15}$.

Morindin[1]) ist die Muttersubstanz des in der Rinde von *Morinda citrifolia, M. tinctoria* und *M. umbellata* vorkommenden Farbstoffs. Zur Darstellung wird die Rinde mit Alkohol ausgekocht; das Glykosid scheidet sich beim Erkalten aus der heissfiltrierten Lösung krystallinisch aus. Auch durch Extraktion mit wässeriger Schwefligsäure in der Kälte lässt sich das Morindin gewinnen. Beim Erwärmen der Lösung, wahrscheinlich infolge des Entweichens der SO_2 scheidet sich das Glykosid krystallinisch ab.

Morindin bildet hellgelbe, feine, seidenglänzende Nadeln, welche sich leicht in siedendem Wasser lösen. Aus dieser heissgesättigten wässerigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten als Gallerte wieder ab. In Aether ist es unlöslich, leicht löslich in heissem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt

[1]) Anderson, Ann. d. Chem. u. Pharm. 71, S. 216; Stein, Journ. f. prakt. Chem. 97, S. 234; Rochleder, Wiener Akadem. Ber. 7, S. 806; Thorpe und Greenall, Journ. Chem. Soc. 1887, S. 52; Thorpe und Smith, Chem. News 57, S. 48; Perkin und Hummel, Journ. Chem. Soc. 1894, S. 851; Tsirch, Ber. d. d. pharm. Ges. 8 (1898), S. 186.

bei 245°. Die wässerige Lösung wird durch Baryt- oder Kalkwasser rot, durch Alaun rötlich und durch Bleiessig scharlachrot gefällt. Beim Erhitzen des Morindins über seinen Schmelzpunkt entsteht ein Sublimat von Morindon. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Zucker und Morindon. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt das Morindin eine indigoblaue Lösung, die allmählich in purpurrot übergeht und zuletzt gelbrot wird.

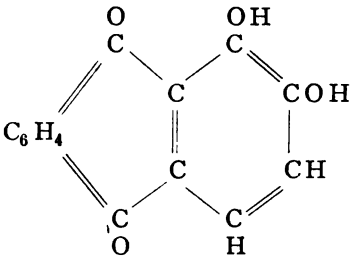
Morindon, $C_{15}H_{10}O_5$, kommt auch fertig gebildet in der Pflanze vor. Es krystallisiert in rotgelben, mikroskopischen Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und Aether, nicht in Wasser lösen. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es die gleiche Reaktion wie Morindin. In Alkalien löst es sich mit intensiv violetter Farbe. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen, welches bei der Oxydation mit Chromsäure in Anthrachinonkarboxylsäure übergeht. Morindon ist als ein Trioxymethylanthrachinon zu betrachten, es ist jedoch verschieden von allen bis jetzt bekannten Verbindungen gleicher Zusammensetzung wie Frangulaemodin u. s. w. In der Rinde von *M. umbellata* ist auch die Anwesenheit eines Methyläthers des Trioxymethylanthrachinons nachgewiesen worden.

Glykoside der Krappwurzel.

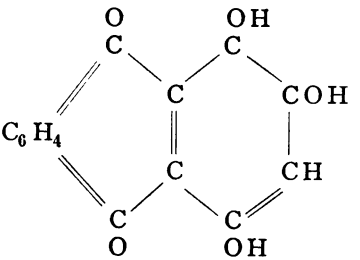
Die früher für die Färberei so wichtige Krappwurzel von *Rubia tinctorum* L., sowohl wie die indische Krappwurzel (Munjeet) von *Rubia munjista* (*Rubia cordifolia*) und von *Rubia sikkimensis* enthalten mehrere Farbstoffe in Form von Glykosiden, von denen jedoch nur zwei, die Ruberythrinsäure und das Rubiadinglykosid als charakterisierte Verbindungen erhalten sind, während die anderen nur durch die Spaltungsprodukte nachgewiesen sind. Neben diesen Glykosiden kommt gleichzeitig ein dieselben spaltendes Ferment, das Erythrozym, vor, welches durch Fällen eines

kalten oder lauwarmen wässerigen Auszuges mit Alkohol als dunkelbrauner, gallertartiger Niederschlag erhalten wird. Um bei der Darstellung der Glykoside die Wirkung des Ferments zu beseitigen, hat Kopp eine sehr zweckmässige Methode empholen, indem er den Krapp mit sehr verdünnter schwefliger Säure, der etwas Salzsäure zugesetzt war, mazerierte. Durch den Einfluss von schwefliger Säure büsst das Erythrozym seine Wirkung ein, während alsdann beim Erhitzen der Lösung auf 50—60° eines der Krappglykoside, das Purpuringlykosid, gespalten wird, und die gleichzeitig anwesende Ruberythrinsäure erst beim längeren Kochen in Alizarin und Zucker zerfällt. Die Farbstoffe der Krappwurzel, welche alle als Glykoside vorzukommen scheinen, geben sämtlich bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und sind als Abkömmlinge des Anthrachinons zu betrachten.

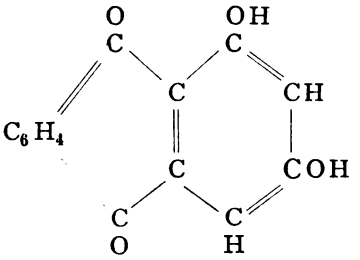
Teilweise sind dieselben für die Färbereitechnik von grossem Interesse, weil sie mit Metalloxyden unlösliche, auf der Faser haftende Lacke bilden, deren Färbung je nach der Natur der Metalle erheblich variiert. Diese Eigenschaft scheint bedingt zu sein durch die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 2 zu einer Karbonylgruppe des Anthrachinons; den übrigen hydroxylierten Anthrachinonen fehlt diese Eigenschaft. Die Verbindungen, welche aus den beiden Krappsorten von *Rubia tinctorum* und *Rubia munjista* dargestellt sind und wahrscheinlich alle als Spaltungsprodukte von Glykosiden betrachtet werden müssen, sind: Alizarin, Purpurin, Purpuroxanthin, Munjistin, Rubiadin, Pseudopurpurin und die Verbindung, $C_{15}H_8O_6$, welche zuerst aus *Rubia sikkimensis* erhalten wurde. Von den meisten ist die Konstitution festgestellt und wird durch folgende Formeln ausgedrückt:



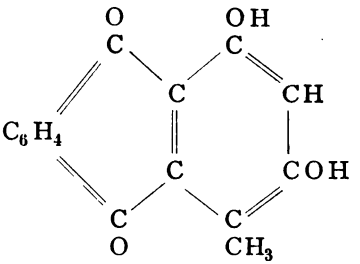
Alizarin



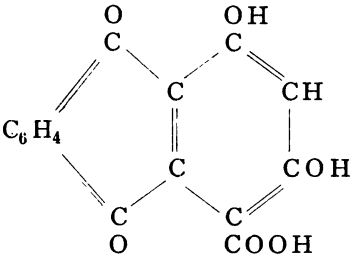
Purpurin



Purpuroxanthin



Rubiadin



Munjistin.

Ruberythrinsäure,

$C_{26} H_{28} O_{14}$.

Ruberythrinsäure[1]) ist die glykosidische Muttersubstanz des aus der Krappwurzel von *Rubia tinctorum* L. erhaltenen

[1]) Schunck, Ann. d. Chem. u. Pharm. 66, S. 174, 81, S. 336; Journ. f. Pr. Chem. 67, S. 154; Higgin, Ebenda 46, S. 1; Phil. Mag. (3) 33, S. 282;

Farbstoffes Alizarin; im indischen Krapp kommt sie nicht vor. Die Ruberythrinsäure, welche auch unter dem Namen Rubiansäure beschrieben ist, kann entweder durch Behandlung mit siedendem Wasser oder durch Auskochen mit absolutem Alkohol erhalten werden. Letztere Methode giebt die grösste Ausbeute, ist aber wegen der grossen Menge des nötigen absoluten Alkohols viel teurer, als die erstere. Für die Extraktion mit Wasser wird je 1 kg gut angefeuchteten Krapps auf einem Zeugfilter mit 5—6 Litern siedenden Wassers übergossen. Die Lösung wird mit einem geringen Ueberschuss von Bleizuckerlösung gefällt und der braune Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat giebt auf Zusatz von Bleiessig und event. von Ammoniak eine zinnoberrote Fällung, welche im wesentlichen aus der Bleiverbindung der Ruberythrinsäure besteht. Der Bleiniederschlag wird durch Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei mit Wasser ausgekocht und aus der wässerigen Lösung die Ruberythrinsäure mit Barytwasser niedergeschlagen. Zusatz von Alkohol beeinflusst die Abscheidung der Barytverbindung günstig. Diese wird nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit warmer, verdünnter Essigsäure (1 : 1000) zersetzt, die filtrierte Lösung mit Ammoniak neutralisiert und von neuem mit Bleiessig gefällt. Der Bleiniederschlag wird wieder gesammelt, gewaschen, mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Schwefelblei mit Wasser ausgekocht. Die Filtrate vom Schwefelblei geben jetzt beim Einengen und Erkalten die Ruberythrinsäure in schönen, citronengelben Nädelchen. Bei der Alkoholmethode wird die Wurzel mit grossen Mengen absoluten Alkohols ausgekocht, die sich beim Er-

---

Rochleder, Wien. Akad. Ber. 6, S. 433; Journ. f. Pr. Chem. 55, S. 385; Ann. d. Chem. u. Pharm. 78, S. 246, 80, S. 321, 82, S. 205; Ann. d. Chim. et de Phys. (3) 35, S. 373; Ber. d. d. Chem. Ges. 3 (1870), S. 292; Wolff u. Strecker, Ann. d. Chem. ü. Pharm. 75, S. 1; Debus, Ebenda 64, S. 351, 86, S. 117; E. Kopp, Jahresber. u. Fortschr. d. Chem. 1861, S. 938; 1864, S. 814; 1867, S. 955; Graebe u. Liebermann, Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. 7, S. 296; Bergami, Ber. d. d. Chem. Ges. 20, S. 2247; Liebermann u. Bergami, Ebenda, S. 2241.

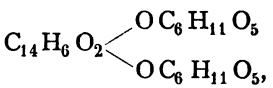
kalten abscheidende rohe Ruberythriusäure in Wasser gelöst und mit der so erhaltenen wässerigen Lösung verfahren, wie mit dem oben erwähnten heiss-wässerigen Auszug. Die Ruberythrinsäure schmilzt bei 258—260°, ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, sehr schwer in absolutem Alkohol, Aether und Benzol. Sowohl durch das in der Krappwurzel anwesende Ferment Erythrozym, wie durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren und Alkalien wird die Ruberythrinsäure gespalten in Alizarin und Zucker:

$$\underset{\text{Ruberythrinsäure}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + 2H_2O = \underset{\text{Alizarin.}}{C_{14}H_8O_4} + 2C_6H_{12}O_6$$

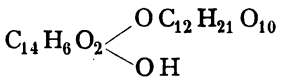
Hefe ist ohne Einwirkung. Beim Kochen der wässerigen Lösung, mit oder ohne Zusatz von Essigsäure tritt keine Zersetzung ein, auch bleibt eine wässerige Lösung beim Stehen mit Salzsäure längere Zeit unverändert. Die grosse Beständigkeit der Ruberythrinsäure ergiebt sich weiter aus dem Umstande, dass sie auch beim Erhitzen mit Wasser oder absolutem Alkohol unter Druck bei 120—140° vollständig unzersetzt bleibt. In konzentrierter Schwefelsäure sowie in Alkalien löst sie sich mit blutroter Farbe. Wird die heisse alkoholische Lösung der Ruberythrinsäure mit etwas alkoholischem Kali versetzt, so scheidet sich das Kalisalz als tiefroter, krystallinischer Niederschlag ab. Ebenso können leicht die Salze von Ammoniak, Silber, Strontium, Calcium und Baryum erhalten werden. Aus sämtlichen Verbindungen lässt sich die Ruberythrinsäure als einbasische Säure erkennen. Mit Essigsäureanhydrid entsteht eine in hellgelben Nadeln krystallisierende Octacetylverbindung, $C_{26}H_{20}(OC_2H_3O)_8O_6$.

Obwohl die bei der Spaltung der Ruberythrinsäure gebildete Zuckerart mit Bestimmtheit als Glukose erkannt ist, bleiben noch Zweifel über die Weise wie die beiden Zuckermoleküle am Alizarinreste gebunden sind. Die Annahme,

nach welcher die beiden Phenolhydroxyle des Alizarins durch je einen Traubenzuckerrest vertreten sind,



erklärt nicht die stark saure Natur des Glykosides. Vielmehr ist hier die Vermutung berechtigt, dass hier die beiden Zuckerreste aneinandergebunden als eine Diose im Molekül der Ruberythrinsäure vorkommen:



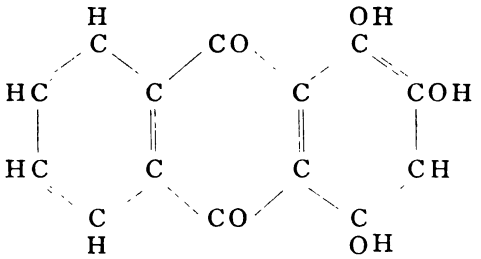
Bei der Glykosidspaltung würde dann ebenfalls das Zuckermolekül invertiert werden. Jedenfalls enthält die Ruberythrinsäure eine sich nur in Glukose spaltende Diose.

Alizarin. Dieser wichtige Farbstoff entsteht, wie schon gesagt, bei der Spaltung der Ruberythrinsäure, wird aber jetzt allgemein auf synthetischem Wege dargestellt. In der Krappwurzel kommt er teilweise als Kalkverbindung vor. Für die künstliche Darstellung sind mehrere Verfahren bekannt. Das Alizarin wurde erhalten durch Schmelzen des Bibromanthrachinons, des Nitroanthrachinons und der Anthrachinonsulfosäure mit Kali oder Natron, durch Kondensation von Phtalsäure mit Brenzcatechin und durch Reduktion der Rufigallussäure. Technisch wichtig ist nur die Darstellung aus Anthrachinon, wobei Anthracen als Ausgangsmaterial benutzt wird. Anthracen wird mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure oxydiert und das gut gereinigte Anthrachinon mit rauchender Schwefelsäure in die Monosulfosäure übergeführt. Durch Schmelzen der Anthrachinonsulfosäure mit Natriumhydrat und gleichzeitige Oxydation mit chlorsaurem Kali wird dieselbe in Alizarin übergeführt.

Alizarin krystallisiert in rotbraunen Nadeln, welche sich leicht in heissem Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Glycerin, schwer in Alkohol, sehr schwer in Wasser lösen. Es schmeckt bitter, reagiert neutral und schmilzt bei 290°. Beim Erhitzen über seinem Schmelzpunkt sublimiert es unzersetzt in schön roten, langen Nadeln. Im Gegensatz zu Purpurin löst sich das Alizarin in der Kälte garnicht und in der Siedhitze nur sehr wenig in Alaunlösung. In Alkalilauge löst es sich mit violetter Farbe. Kohlensäure fällt aus dieser Lösung meist die schwer löslichen sauren Salze. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert das Alizarin Anthracen und bei der Oxydation mit Salpetersäure wird es in Phtalsäure übergeführt. Mit Thonerde, Chrom, Baryum, Calcium und den meisten Schwermetallen und Erdalkalien bildet das Alizarin unlösliche Verbindungen, welche sehr charakteristische Farben zeigen und die eigentlichen Alizarinfarbstoffe darstellen. Für die Färbereitechnik sind nur der rote Thonerdelack, der schwärzlichviolette Eisenlack und der braunviolette Chromlack von Interesse. Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein bei 160° schmelzendes Diacetylderivat, bei Behandlung der betreffenden Jodide des Alizarins mit Alkalihydrat können sowohl die mono- als die dialkylierten Produkte erhalten werden. Mit Chlor entsteht Monochloralizarin und mit Antimonpentachlorid Dichlor- und schliesslich Tetrachloralizarin. Die entsprechenden Bromderivate sind ebenfalls bekannt. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Alizarin mit blutroter Farbe und wird daraus durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen.

Wird das Alizarin im geschlossenen Rohr mit Ammoniak erhitzt, so entsteht neben kleinen Mengen Ortho-Amidoalizarin in der Hauptsache Meta-Amidoalizarin (Meta-Oxyamidoanthrachinon). Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit Arsensäure, sowie beim Schmelzen einer Alizarinsulfosäure mit Kali wird das Alizarin in Purpurin übergeführt. Für die Auffindung der Konstitution des Alizarins war die Ueberführung in Anthracen von grosser

Wichtigkeit, da dasselbe hierdurch als ein Anthrachinonderivat erkannt wurde. Da ferner bei der Oxydation Phtalsäure gebildet wird, müssen die beiden vorhandenen Hydroxylgruppen an demselben Rest des Moleküls vorkommen. Die Konstitution wurde weiter durch die oben erwähnte synthetische Darstellung erkannt, die beiden Hydroxylgruppen müssen in benachbarter Stellung zu einer Carbonylgruppe im Anthrachinonmolekül angenommen werden.



Alizarin.

Purpuroxanthin,[1]) $C_{14}H_8O_4$, wurde dargestellt aus dem Handelspurpurin, welches durch Erhitzen des schwefligsauren Auszuges der Krappwurzel auf 50—60° erhalten worden war. Synthetisch wird es gewonnen aus dem Purpurin durch Lösen in überschüssiger, kochender, 10prozentiger Natronlauge und Zusatz von Zinnchlorür. Die so erhaltene gelbgefärbte Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag in Barytwasser gelöst und wieder mit Salzsäure niedergeschlagen. Das so gebildete Purpuroxanthin krystallisiert aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln, welche unzersetzt in Form gelbroter Nadeln sublimieren und bei 262—263° schmelzen. Durch seine Bildung durch Reduktion aus Purpurin ist das Purpuroxanthin mit Bestimmtheit als Meta-Dioxyanthrachinon erkannt, $C_6H_4(CO)_2$ $C_6H_2(OH)_2$ 1.3. Hiermit in Einklang ist das ganze chemische

[1]) Schützenberger und Schiffert, l. c.; Schunck und Römer, l. c.

Verhalten des Purpuroxanthins. Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht Phtalsäure, beim Erhitzen mit Zinkstaub Anthracen und beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor zuerst Hydropurpuroxanthin und bei weiterer Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Anthracen und Anthracenhydrür. Mit Alkalijodid entstehen dialkylierte und mit Essigsäureanhydrid diacetylierte Produkte. Mit kalter Salpetersäure wird Dinitropurpuroxanthin gebildet. Beim Kochen mit Kali unter Zutritt von Luft wird es wieder in Purpurin übergeführt und beim Erhitzen mit wässerigem Ammoniak auf 150° entsteht Purpuroxanthinamid, $C_{14}H_6(NH_2)(OH)O_2$. Das Purpuroxanthin ist für die Färbereitechnik nicht wichtig, weil es gebeizte Zeuge nicht färbt.

Munjistin,[1]) $C_{15}H_8O_6$, ist eine Verbindung, welche neben Purpurin im indischen Krapp von *Rubia munjista* vorkommt. Zur Darstellung wird die Wurzel wiederholt mit einer Lösung von 2 T. Aluminiumsulfat in 16 T. Wasser in der Siedhitze extrahiert. Mit Salzsäure werden die Farbstoffe niedergeschlagen, und der abgewaschene Niederschlag mit Schwefelkohlenstoff behandelt. Die Schwefelkohlenstofflösung lässt nach dem Abdestillieren eine Mischung von Munjistin und Purpurin zurück, aus welcher durch mehrmaliges Auskochen mit wenig essigsäurehaltigem Wasser das Munjistin entzogen werden kann. Aus dieser Lösung wird das Munjistin durch Schwefelsäure oder Salzsäure wieder gefällt und aus heissem salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisiert. Das Munjistin krystallisiert in glänzenden, goldgelben Tafeln, welche leichter als Alizarin und Purpurin in goldgelben Schuppen oder breiten flachen Nadeln sublimieren. In heissem Wasser löst es sich leicht und scheidet sich daraus beim Erkalten in Flocken oder als Gallerte wieder ab. In Alkohol ist es leichter löslich, ebenso in Aether mit stark gelbgrüner

[1]) Schunk und Römer, Ber. d. d. chem. Ges. 10, S 172, 175, 790; Ebenda 11, S. 431; Stenhouse, Ann. d. Chem. u. Pharm. 130, S. 329.

wird das Cephalanthin wieder aus seinen Verbindungen mit den Alkalien ausgeschieden. Cephalanthin schmilzt bei 180,1° (korrigiert). Die optische Drehung wurde $[\alpha]_D = +20{,}25^0$ gefunden, die chemische Zusammensetzung und Molekulargrösse entspricht der Formel $C_{22}H_{34}O_6$.

Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Cephalanthin in Zucker und Cephalantheïn gespalten. Am bequemsten geht die Spaltung mit Schwefelsäure (Salzsäure ist weniger geeignet) in alkoholischer Lösung vor sich; eine vollkommene Spaltung tritt ein, wenn das Cephalanthin mit 3 prozentiger alkoholischer Schwefelsäure während vier Stunden im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt wird. Die Spaltung verläuft nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Cephalanthin}}{C_{22}H_{34}O_6} + 3\,H_2O = \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Cephalantheïn.}}{C_{16}H_{28}O_3}$$

Das **Cephalantheïn**, welches durch Lösen in Natriumkarbonat und nachheriges Fällen mit Salzsäure gereinigt werden kann, stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar; mikroskopisch zeigt es sich als kleine Würfel. Es löst sich in Aether, Essigäther wie besonders in Alkohol viel schwerer, als Cephalanthin. In Benzol und Chloroform ist das Cephalantheïn fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkalien und deren Karbonaten. Der bei der Spaltung gebildete Zucker ist Glukose oder Galaktose.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cephalanthin anfangs orange, nach 2 Stunden himbeerrot. Zusatz von Kaliumbichromat führt die Farbe zuletzt in grün über. Erwärmt man diese Lösung, so wird sie schnell dunkelrot. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure färbt sich das Cephalanthin schön violett. Vanadinschwefelsäure färbt rosa. Durch gelindes Erwärmen des Cephalanthins mit einer Lösung von α-Naphtol in Schwefelsäure entsteht zuerst eine dunkelrote, dann violettwerdende Färbung der Flüssigkeit, letztere scheidet mit Wasser versetzt einen blauvioletten Niederschlag aus, der sich in Natronlauge mit

goldgelber Farbe löst. Eine Lösung von Thymol in Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen mit dem Glykosid rotviolett und giebt auf Zusatz von Wasser einen rotvioletten Niederschlag, der sich in Natronlauge mit gelber Farbe löst. Cephalanthin wird sowohl durch neutrales als durch basisches Bleiacetat gefällt.

Cephalanthus-Saponin

ist das zweite Glykosid der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*. Zur Darstellung wird das wässerige Dekokt zuerst durch Zusatz von Bleiacetat von der Gerbsäure befreit, dann nach der Neutralisation mit Bleikarbonat im Dampfbade konzentriert und mit überschüssigem Bleiessig versetzt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das abgeschiedene Schwefelblei wird nach dem Trocknen mit 60—80 prozentigem Alkohol ausgekocht und die alkoholische Lösung nach der unten beschriebenen Methode behandelt. Das wässerige Filtrat von Schwefelblei dampft man bis zur Sirupkonsistenz ein und kocht mit Alkohol von 80 Proz. mehrmals aus. Die vereinigten alkoholischen Saponinlösungen werden konzentriert und nach dem Erkalten mit dem 2—4 fachen Vol. Aether versetzt. Das hierbei nach 23 Stunden abgeschiedene Saponin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und nachheriges Fällen mit Aether gereinigt. Der so erhaltene Körper zeigt die charakteristischen Saponineigenschaften. Die wässerige Lösung schäumt stark beim Schütteln, der Geschmack ist bitter und verursacht Kratzen im Halse. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten in Zucker und einen zweiten Körper. Durch Barythydrat sowie durch Bleiessig wird es aus seinen Lösungen gefällt. Die roten Blutkörperchen werden durch Cephalanthussaponin gelöst.

Die Cephalanthus-Gerbsäure, deren glykosidische Natur noch nicht sichergestellt ist, wird durch Fällung

fahren dargestellt worden war. Es ist die Carbonsäure des Purpurins und muss also als Trioxyanthrachinoncarbonsäure aufgefasst werden.

Rubiadinglykosid,

$C_{21} H_{20} O_9$.

Das Rubiadinglykosid [1]) wird aus der Krappwurzel durch Auskochen mit Wasser erhalten. Die Lösung wird mit überschüssigem Bleizucker versetzt und aus dem Filtrat die Bleiverbindung des Glykosids mit Ammoniak niedergeschlagen. Dieser Bleiniederschlag wird mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die freie Schwefelsäure im Filtrate mit Baryumkarbonat neutralisiert und nach Konzentration das Glykosid mit Barytwasser niedergeschlagen. Der Barytniederschlag wird mit Salzsäure zerlegt, worauf man das Glykosid aus Eisessig umkrystallisiert. Das Rubiadinglykosid bildet gelbe Nadeln, welche bei 270° unter Zersetzung schmelzen, sehr schwer löslich sind in kochendem Wasser, leichter in Alkohol und Aether. In kohlensauren Alkalien sowie in Kalkwasser ist das Glykosid unlöslich. Durch heisse, verdünnte Säuren wird es in Glukose und Rubiadin gespalten:

$$\underset{\text{Rubiadinglykosid}}{C_{21} H_{20} O_9} + H_2O = \underset{\text{Rubiadin.}}{C_{15} H_{10} O_4} + C_6 H_{12} O_6$$

Mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Pentacetylderivat vom Schmelzpunkt 237°.

Rubiadin krystallisiert in glänzenden, gelben Nadeln, welche bei 290° schmelzen und bei weiterem Erhitzen unzersetzt sublimieren. Ebenso wie die anderen Krappbestandteilen ist das Rubiadin als ein Abkömmling des Anthra-

[1]) Schunck u. Marchlewski, Journ. Chem. Soc. 1893, 1, S. 999 u. S. 1137; 1894, 1, S. 182.

chinons zu betrachten, und da die Zusammensetzung im Vergleich zum Purpuroxanthin einen Mehrgehalt von einer CH_2 Gruppe zeigt, muss es als ein Methylpurpuroxanthin angesehen werden. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Phtalsäure, die Methylgruppe kommt somit in dem Reste des Anthrachinonmoleküls vor, wo auch die beiden Hydroxylgruppen gefunden werden. Mit Jodwasserstoffsäure lässt sich kein Jodmethyl abspalten, die Methylgruppe kommt also nicht als Methoxyl vor. Um nun zu entscheiden, in welcher Stellung die beiden Hydroxylgruppen im Molekül vorkommen, wurde durch Kondensation von Benzoësäure mit m-Dihydroxy-p-Toluylsäure ein Methylpurpuroxanthin dargestellt. Dieses Produkt schmilzt bei etwa derselben Temperatur wie das Rubiadin, es zeigt aber einen Unterschied in den Acetylderivaten. Das Diacetylderivat des synthetisch dargestellten Körpers schmilzt bei 217—218°, während Diacetylrubiadin bei 225° schmilzt. Da das synthetisch dargestellte Methylpurpuroxanthin notwendig die Zusammensetzung $C_6H_4(CO)_2C_6HOH.OH.CH_3$ (1 : 2 : 3) haben muss, so bleibt für das Rubiadin nur noch die Formel $C_6H_4(CO)_2C_6H.OH.OHCH_3$ (1 : 3 : 4) übrig.

Eine ebenfalls mit dem Rubiadin isomere Verbindung wurde durch Kondensation von p-Methylbenzoësäure mit m-Dihydroxybenzoësäure erhalten. Aus der ermittelten Zusammensetzung ergiebt sich also, dass das Rubiadin als die Muttersubstanz des Munjistins zu betrachten ist:

$$\underset{\text{Rubiadin}}{C_{14}H_5O_2(OH)_2CH_3} \rightarrow \underset{\text{Munjistin.}}{C_{14}H_5O_2(OH)_2COOH}$$

Schliesslich sei hier noch das Vorkommen einer der Analogie nach wahrscheinlich ebenfalls an Zucker gebundenen Verbindung, $C_{15}H_8O_6$ erwähnt, welche neben Munjistin, Purpurin und Purpuroxanthin in *Rubia Sikkimensis* und in

R. munjista[1]) nachgewiesen ist. Diese Verbindung wird in folgender Weise erhalten: Die gepulverte Wurzel wird mit dem zehnfachen Gewichte einer 1 prozentigen Alaunlösung wiederholt ausgekocht und der Auszug mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Schon in der Hitze, aber mehr noch beim Abkühlen scheidet sich hierbei ein roter, teilweiser krystallinischer Niederschlag ab, welcher auf einem Filter gesammelt, gewaschen und dann in sehr verdünnter Natronlauge gelöst wird. Die alkalische Lösung wird mit Barytwasser versetzt, der entstandene rote Niederschlag von der Purpuroxanthin enthaltenden Flüssigkeit abfiltriert und mit Salzsäure zersetzt. Der ungelöste Teil wird in Toluol gelöst, die Toluollösung mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt und die alkalische Flüssigkeit behufs Abscheidung der gelösten Farbstoffe mit Säure versetzt.

Das so erhaltene Farbstoffgemisch enthält nur Purpurin, Munjistin und die oben erwähnte Verbindung $C_{15} H_8 O_6$. Zur Trennung wird das Gemisch zehnmal mit verdünnter Essigsäure ausgekocht. Das Purpurin bleibt dabei grossenteils zurück. Die zuerst erhaltenen Essigsäureauszüge enthalten das Munjistin, die letzteren das Purpurin und die neue Verbindung. Das Gemisch von Purpurin mit der Verbindung $C_{15} H_8 O_6$ kann durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol zerlegt werden. Das Purpurin scheidet sich zuerst aus, während zuletzt die neue Verbindung in Form von glänzenden Nadeln, welche dem Purpurin sehr ähnlich sind, erhalten wird. Dieselbe schmilzt jedoch bei 201°.

Caprifoliaceae.

Wir kennen hier nur das aus den Beeren von *Lonicera Xylosteum* L. isolierte Glykosid Xylosteïn,[2]) welches in langen,

[1]) Perkin and Hummel, Transact of the chem. Soc. 1893, S. 1157.

[2]) Hübschmann, Verhandl. d. Schweiz. Apoth. Ver. 1845, Enz. Viertelj. Pharm. 5, S. 196.

farblosen, bei 100° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Es löst sich leicht in siedendem Wasser, in Alkohol und in Aether, sehr schwer aber in kaltem Wasser.

In den Blättern von *Viburnum sambucinum* Reinw. var. *subserratum*[1]) kommt ein in Aether lösliches, durch Bleiacetat sowie durch Tannin fällbares Glykosid vor.

Cucurbitaceae.

Hier sind einige Glykoside zu beschreiben, welche alle noch der näheren Untersuchung bedürfen: Prophetin, Elaterinid, Bryonin, Colocynthin, Megarrhizin und Megarrhin.

Prophetin.

Das Prophetin[2]) kommt vor in *Ecballium officinale* und in den Früchten von *Cucumis Prophetarum.* Zur Darstellung aus *Ecbalium officinale* wird die ganze getrocknete und gepulverte Pflanze mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol vom Filtrat unter Wasserzusatz abdestilliert und die klare wässerige Lösung erst mit neutralem, dann mit basischem Bleiacetat ausgefällt. Die so erhaltene Lösung wird erst mit Schwefelsäure, dann mit Natriumcarbonat entbleit und die schwach alkalische Lösung mit Tannin gefällt. Der entstandene Niederschlag wird gewaschen, in Alkohol gelöst, die filtrierte Lösung mit Bleihydroxyd geschüttelt und das Filtrat eingedampft. Das Prophetin scheidet sich hierbei langsam als weisses Pulver ab.

Es bildet eine harzartige, amorphe Masse, welche zerrieben ein gelblichweisses, sehr bitter schmeckendes Pulver liefert. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, sehr schwer in Wasser. Das Glykosid schmeckt intensiv bitter

[1]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., S. 92.
[2]) Walz, N. Jahrb. Pharm. 11, S. 21, 178.

und wird beim Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker und harzartiges Propheretin gespalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Prophetin mit rotbrauner Farbe. Für Prophetin wird die Formel $C_{23}H_{36}O_7$ und für sein Spaltungsprodukt die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ gegeben, es bedürfen diese Formeln aber weiterer Bestätigung.

Elaterinid.[1])

In den Früchten von *Ecballium elaterium* A. Rich. (*Ecb. Agreste*, *Momordica elaterium*) kommt ein Glykosid[2]) vor, welches von einem dasselbe begleitenden Ferment sehr leicht gespalten wird und dabei das schon lange bekannte Elaterin liefert. Zur Darstellung werden die zerschnittenen Früchte sehr schnell ausgeknetet, worauf man den Saft in starkem Alkohol auffängt. Das Ferment wird hierbei niedergeschlagen und das Glykosid bleibt nebst Chlorophyll und Harz in Lösung. Die filtrierte, alkoholische Lösung wird mit Petroläther extrahiert und dann mit Chloroform das Glykosid in Lösung gebracht. Beim Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt das Elaterinid als ein leicht gelb gefärbtes, amorphes, sehr bitter schmeckendes Pulver zurück. Es ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in Wasser, besser in heissem Wasser; aus seiner wässerigen Lösung wird es durch pulverförmiges Magnesiumsulfat niedergeschlagen. Es schmilzt unter siedendem Wasser und giebt mit konzentrierter Schwefelsäure mit und ohne Zusatz von Phenol die Reaktionen, welche unten für Elaterin angegeben sind.

Beim Zusammenbringen mit dem durch Alkohol abgeschiedenen Ferment wird das Elaterinid in Zucker und Elaterin gespalten. Diese Zersetzung findet auch statt, wenn man den Saft der Früchte stehen lässt. Innerhalb einiger Minuten

[1]) Dieser Name wird vom Verfasser vorgeschlagen.

[2]) A. Berg, Bull. d. l. Societ. Chim. d. Paris, 5. Jan. 1897, S. 85.

ist das Glykosid durch das gleichzeitig anwesende Ferment hydrolisiert. Das Elaterin,[1]) $C_{20}H_{28}O_5$, krystallisiert in farblosen, sechsseitigen Tafeln, welche ebenfalls sehr bitter schmecken. Der Schmelzpunkt liegt bei 200°. Beim Erkalten schmilzt es wieder zu einer gelblichen, amorphen Masse zusammen. In Schwefelkohlenstoff, Amylalkohol, Chloroform und heissem Alkohol löst es sich leicht, schwer in kaltem Alkohol, Benzol und Aether, garnicht in Wasser und Glycerin. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Elaterin mit dunkelroter Farbe. Mit wenig flüssigem Phenol und konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine carminrote Färbung. Dem Ferment wurde der Name Elaterase beigelegt, es spaltet langsam Amygdalin, invertiert Saccharose und verzuckert Stärke.

Bryonin.

In der Wurzel von *Bryonia alba* und *Bryonia dioica* kommt als bitterer Bestandteil ein amorphes Glykosid[2]) vor. Zur Darstellung wird der Aether-Alkoholauszug mit Petroläther vom Fett befreit und das entfette Extrakt mit kaltem Wasser in kleinen Portionen zerrieben. Die wässerigen Lösungen werden wieder eingedickt und nach Behandlung mit Aether zur Entfernung von in Aether löslichen Beimengungen im Wasserstoffstrom getrocknet. Nach Masson wird frische, gereinigte Bryoniawurzel gröblich gepulvert und mit kaltem, 3 % Salzsäure haltigem Wasser erschöpft. Das saure, wässerige Extrakt wird mit Tannin ausgefällt,

---

[1]) Hennel, Journ. of Roy. Inst. 1, S. 532; Morries, Repert. Pharm. 39, S. 134; Marquart, Ebenda 46, S. 8; Golding-Bird, Ebenda 73, S. 222; Zwenger, Ann. Chem. Pharm. 43, S. 359; Walz, N. Jahrb. Pharm. 11, S. 21, 178; Köhler, N. Rep. Pharm. 18, S. 578.

[2]) Walz, Neues Jahrb. d. Pharm. 9, S. 65, 217; 16, S. 8; Masson, Journ. d. Pharm. et d. Chemie 1893, XXVII, S. 300; Silber, Inaug. Dissert. Erlangen 1894.

der Niederschlag mit 3 % Salzsäure haltendem Wasser zerrieben, das Wasser abdestilliert, der Rückstand getrocknet, pulverisiert und mit 90prozentigem Alkohol erschöpft. Der filtrierte alkoholische Auszug wird mit Zinkoxyd zersetzt und vom Zinktannat abfiltriert. Das verdünnte Filtrat liefert unreines Bryonin. Dieses wird mit dem gleichen Gewicht 5prozentiger Salzsäure aufgenommen und dialysiert. Die dialysierte Flüssigkeit wird filtriert, zur Trockne verdampft, mit möglichst wenig absolutem Alkohol aufgenommen und daraus mit absolutem Aether das reine Bryonin gefällt.

Bryonin besteht aus kleinen, hellgelben, glänzenden und durchsichtigen, amorphen Blättchen oder bildet ein weisses, amorphes Pulver. Es schmeckt stark bitter, bleibt unverändert bis 190—195° und erweicht ohne zu schmelzen bei 208°. In Wasser und Alkohol ist es löslich, nicht löslich jedoch in Aether und Chloroform. Die spezifische Drehung $[\alpha]_D = +41{,}25°$. Durch Tannin und durch ammoniakalisches Bleiacetat wird es aus seinen Lösungen gefällt, nicht aber durch Bleiessig. Für die Zusammensetzung existieren zur Zeit die Formeln: $C_{34}H_{50}O_9$ (Masson) und $C_{62}H_{93}O_{31}$ (Silber).

Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es gespalten und bildet dabei neben Glukose harziges Bryogenin und anscheinend geringe Mengen von Ameisensäure, Buttersäure, Essigsäure und einen aldehydartigen, flüchtigen Körper.

Bryogenin, $C_{14}H_{20}O_2$ (Masson), $C_{39}H_{59}O_{10}$ (Silber) löst sich leicht in verdünnten Alkalien und färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure rot. Bei 130° erweicht es und schmilzt bei 210°.

Colocynthin.

Colocynthin[1]) ist der glykosidische Bitterstoff der Früchte von *Citrullus Colocynthis* Schrad. Es sind verschiedene

[1]) Vauquelin, N. Jahrb. d. Pharm. 10 (1818), S. 22; Herberger, Repertor. Pharm. 35, S. 368; Braconnot, J. Chim. et. Phys. 24, S. 3; Bastick, Pharm.

Darstellungsmethoden angegeben, von denen hier diejenige von Speidel wiedergegeben werden soll. Der alkoholische Auszug des mit Petroläther extrahierten Fruchtfleisches, wird soweit konzentriert, bis harzige Ausscheidungen auftreten, worauf man die auf 25—30° erwärmte Flüssigkeit unter stetem Umschütteln langsam mit dem 6 bis 8 fachen Volumen Aether vermischt. Der ausgeschiedene Bitterstoff wird wieder in Alkohol gelöst, von neuem mit Aether ausgefällt und nachdem diese Operation noch einige Male wiederholt ist, der niedergeschlagene Körper in Alkohol gelöst. Die filtrierte Lösung wird dann unter Zusatz von Tierkohle eingedampft, die schliesslich sirupartige Masse mit Bleihydroxyd gemischt und zur Trockene verdampft. Die feingeriebene Masse wird mit heissem Wasser wiederholt extrahiert, die erhaltenen Auszüge werden konzentriert und durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit. Die so erhaltene wässerige Lösung wird weiter konzentriert, von der sich dabei abscheidenden harzigen Masse (wahrscheinlich Spaltungsprodukt) abfiltriert und schliesslich soweit verdampft, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten erstarrt. Der so erhaltene wasserfreie, orangerote Körper wird in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst, von zurückbleibenden anorganischen Salzen abfiltriert und dann mit einer weiteren Menge Alkohols verdünnt, wobei noch flockige Ausscheidungen von weinsauren, citronensauren und apfelsauren Salzen entstehen, die sich in grösserer Verdünnung wieder in der Flüssigkeit lösen. Die filtrierte Lösung wird rasch eingedampft und unter Luftabschluss im Exsiccator ausgetrocknet.

Das so erhaltene Colocynthin bildet eine amorphe, kolophoniumartige Masse von sehr bitterem Geschmack,

---

Journ. Transact. 10, S. 239; Walz, N. Jahrb. d. Pharm. 9, S. 16 u. 225; 16, S. 10; Meissner, N. Jahrb. d. Pharm. 10 (1818); Hübschmann, Schweiz. Wochenschr. Pharm. 1858, S. 216; Henkel, Arch. f. Pharm. (3) 21, S. 201; Lebourdas, Journ. Chim. et Phys. 24, S. 3; Speidel, Inaug. Dissert. Erlangen.

welche die Fehling'sche Lösung schon bei gelindem Erwärmen reduziert und sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst. Nach Walz soll das Glykosid bei sehr langsamem Verdünnen seiner alkoholischen Lösung krystallinisch erhalten werden können. Für die Zusammensetzung fungieren zur Zeit zwei Formeln: $C_{56}H_{42}O_{23}$ (Walz) und $C_{98}H_{140}O_{43}$ (Speidel). Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird das Colocynthin in Glukose und Colocyntheïn gespalten, während nebenbei noch Essigsäure und flüchtige Körper gebildet werden. Colocyntheïn, $C_{44}H_{32}O_{13}$ (Walz), $C_{57}H_{80}O_{15}$ (Speidel) ist eine amorphe, harzige Masse, welche beim Behandeln mit Acetylchlorid ein Hexacetylcolocyntheïn, $C_{56}H_{74}O_9(OC_2H_3O)_6$, giebt.

Megarrhizin und Megarrhin.

In der Wurzel von *Echinocystis californica* (*Megarrhiza californica* Torrey) scheinen zwei glykosidische Verbindungen vorzukommen.

Megarrhizin[1]) ist in Aether unlöslich und wird durch verdünnte Säuren in Zucker und Megarrhizionetin (Megarrhizeïn) gespalten.

Megarrhin[2]) ist in Aether löslich und zeigt saponinähnliche Eigenschaften.

Compositae.

Angebliche glykosidische Verbindungen kommen vor in *Lappa tomentosa*[3]) (körnig krystallisierte sehr bitter schmeckende Körper), in der Wurzel von *Taraxacum officinale* (Taraxacin),[4]) in den Samen von *Xanthium strumarium*

[1]) Heaney, Amer. Journ. of Pharm. 48, S. 451.
[2]) Young, Ebenda 55, S. 195.
[3]) H. Trimble, Amer. J. of Ph. 60, S. 79; Chem. Ctrblatt. 1888, S. 580.
[4]) Sayre, Amer. J. of Ph. 1895, Nr. 9, S. 465.

L. (Xanthostrumarin),[1]) in der Frucht von *Arctium tomentosum*[2]) (Lam.) Schrank., in *Chrysanthemum Tanacetum* (Tanacetumgerbsäure und in *Eupatorium laeve* Dc.,[3]) während das schon früher beschriebene Glykosid Coniferin in *Scorzonera hispanica* vorhanden ist und die Anwesenheit eines glykosidischen Bitterstoffes in den Blättern von *Adenostemma ovatum* Mig.[4]) wahrscheinlich gemacht ist. Beschrieben sind hier die Glykoside: Vernonin, Eupatorin, Helianthsäure, Absinthiin, Achilleïn, Atractylsäure, Eurybin und Cichorium-Glykosid.

Vernonin,

$C_{10}H_{24}O_7$.

Das Vernonin[5]) wird aus der Wurzel der *Vernonia nigritiana* Ol u. Hirn. erhalten, wenn man dieselbe erst mit Chloroform, dann mit kochendem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Extrakt wird nach Zusatz von Kalkhydrat getrocknet und die gepulverte Masse mit Alkohol erschöpft. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand durch Lösen in Wasser, Alkohol und Aceton unter Anwendung von Tierkohle gereinigt. Man erhält so das Vernonin als weisses, schwach hygroskopisches Pulver, welches mit Wasser eine etwas gelb gefärbte Lösung giebt, von Chloroform und Aether nur sehr wenig aufgenommen wird, sich dagegen leichter in Alkohol löst. Mit konzentrierter Schwefelsäure giebt es eine anfangs braune, später violett werdende Färbung. Beim Erhitzen mit verdünten Mineralsäuren wird es gespalten in Zucker und einen harzartigen Körper, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Reaktion giebt wie das Glykosid selbst:

$$C_{10}H_{24}O_7 + 2H_2O = C_4H_{10}O_3 + C_6H_{12}O_6.$$

[1]) Zander, Pharm. Zeitschr. f. Russl. 20 (1881), S. 661.
[2]) Amer. Journ. of Ph. 1888, S. 60, Hartwich, l. c., S. 53.
[3]) Greshoff, Tweede Verslag u. s. w., S. 107.
[4]) Greshoff, Ebenda, S. 106.
[5]) Heckel und Schlagdenhauffen, Arch. d. Physiologie 20 (1888) 2, S. 121.

Eupatorin.

Unter diesem Namen wird ein in *Eupatorium perfoliatum*[1]) vorkommender Körper beschrieben, dessen Glykosidnatur noch näherer Bestätigung bedarf. Das gleiche kann von Euparin[2]) gesagt werden, welches von Trimble in *Eupatorium purpureum* endeckt worden ist.

Helianthsäure,

$C_{14} H_9 O_8$.

In den Samen von *Helianthus annuus* L. kommt eine Gerbsäure mit glykosidischem Charakter vor. Diese Helianthsäure[3]) wird dargestellt durch Ausziehen der Samen mit kochendem, starken Alkohol. Der Auszug wird durch Abdestillieren des Alkohols im Wasserstoffstrome konzentriert und die Säure mittelst Bleiacetatlösung gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat eingedunstet und zur Reinigung des so erhaltenen Produktes die Fällung mit Bleizucker wiederholt. Die Helianthsäure bildet eine amorphe, grüngelbe, zu einem gelblichweissen Pulver zerreibliche Masse, welche sich leicht in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether löst. In Alkalien löst sich die Säure mit gelber Farbe, mit Eisenchlorid entstehen dunkelgrüne Lösungen. Die ammoniakalische Silberlösung wird reduziert, die Fehling'sche bleibt unverändert. Mit Blutlaugensalz wie mit Leim entstehen keine Niederschläge. In konzentrierter Schwefelsäure und in Salpetersäure wird die Säure mit roter Farbe gelöst. Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im Wasserstoffstrom wird

[1]) Latin, Pharm. J. Transact. (3) 11, S. 192, F. W. Franz, Am. Journ. of Pharm. 60, S. 77; Chem. Ctrbl. 1888, S. 580.

[2]) Trimble, Am. Journ. of. Pharm. 1890; Manger, Ebenda 1894, S. 120.

[3]) Ludwig und Kromeyer, Arch. d. Pharm. (2) 99, S. 1 u. 285.

die Helianthsäure in einen gährungsfähigen Zucker und einen violetten Farbstoff gespalten.

Absinthiin,

$C_{30}H_{40}O_8$.

Dieses Glykosid[1]) ist sehr schwer in krystallisiertem Zustande zu erhalten; es kommt vor in den Blättern von *Artemisia absynthium* und ist das bitter schmeckende Princip dieser Pflanze.

Darstellung: Die getrockneten und gepulverten Blätter werden mit Aether extrahiert, der Auszug wird eingedunstet und nach Zusatz von Sand mit Chloroform erschöpft. Die Chloroformlösung wird verdunstet, der grüne Rückstand in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Das Filtrat vom Bleiniederschlag wird mit einem kleinen Ueberschuss von Schwefelsäure entbleit, welcher nach Filtration wieder durch Barytwasser entfernt wird. Das eventuell überschüssige Baryt wird mit Kohlensäure niederschlagen, das klare Filtrat mehrere Tage mit frischgefälltem Alumiumhydroxyd digeriert und filtriert. Die so erhaltene Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Absinthiin als schwach gelblich gefärbte, harzige Masse, welche leicht zu einem Pulver verrieben werden kann. Dieses wird wieder in 90prozentigem Alkohol gelöst und der fraktionierten Fällung mit Salzlösung unterworfen. Die ersten Fraktionen enthalten harzige Substanzen, die letzte das reine Glykosid, welches bei Luftleere getrocknet und dann in absolutem Alkohol gelöst wird. Diese Lösung wird bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt und im Exsiccator über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach längerer Zeit, oft erst nach mehreren Monaten, kry-

[1]) O. Senger, Arch. d. Pharm. 230 (1892), S. 94; P. Bourcet, Bullet de la Soc. Chim. Paris (3) 19, (1898), S. 537.

stallisiert das Absinthiin in feinen, weissen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche bei 68° schmelzen.

Absinthiin schmeckt intensiv bitter, löst sich kaum in Wasser, leichter in Alkohol und in Aether. Aus den Resultaten der Elementaranalyse und der Molekulargewichtsbestimmung lässt sich für die Zusammensetzung die Formel $C_{30}H_{40}O_8$ aufstellen. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Glykosid schon in der Kälte in Glukose, einen nicht näher untersuchten flüchtigen Bestandteil und in einen festen, harzartigen Körper, $C_{21}H_{26}O_6$ gespalten. Dieses harzartige Spaltungsprodukt ist in Alkohol und verdünnten Alkalien leicht löslich; die alkalische Lösung wird durch Säuren wieder gefällt. Mit Acetylchlorid entsteht eine Monoacetylverbindung, $C_{21}H_{25}O_6(OC_2H_3)$, bei der Kalischmelze wird Phloroglucin gebildet. Bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub wird Methan und ein fluoreszierendes Oel gebildet. Wird das harzige Spaltungsprodukt mit Chromsäure oxydiert, so bildet sich Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; mit konzentrierter Salpetersäure entsteht Oxalsäure und Pikrinsäure. Diese Thatsachen lassen das Spaltungsprodukt als eine aromatische Oxysäure erkennen.

Achilleïn.[1]

Bei der Untersuchung des Krautes von *Achillea Millefolium* L. und *Achillea moschata* Jacq. ist eine angeblich glykosidische Verbindung aufgefunden worden. Da aber der Körper als eine amorphe, zerfliessliche, braunrote Masse erhalten wurde, sind die Angaben über denselben nicht sehr zuverlässig. Das Achilleïn soll auch Stickstoff enthalten und alkalischer Natur sein, so dass es auch zu den Alkaloiden gerechnet werden kann. Bei der Spaltung soll Zucker, Achilletin, $C_{11}H_{17}NO_4$, Ammoniak und eine

[1]) Zanon, Ann. d. Chem. u. Pharm. 58, S. 21; Planta, Ebenda 155, S. 145; Reinsch, N. Jahrb. f. Pharm. 34, S. 300.

flüchtige, aromatisch riechende Substanz entstehen. Für die Zusammensetzung des Achilleïns wird die Formel $C_{20}H_{38}N_2O_{15}$ angegeben.

Atractylsäure.

Atractylsäure[1]) (Carlininsäure) ist eine ebenfalls wenig untersuchte Säure, welche in der Wurzel von *Carlina gummifera* Less. (*Atractylis gummifera* L.) vorkommt. Aehnlich wie das Sinigrin ist sie in der Pflanze als Kalisalz enthalten und wird durch verdünnte Salzsäure in analoger Weise in schwefelsaures Kali, Glukose und Valeriansäure gespalten. Die Atractylsäure ist amorph, das Kalisalz krystallisiert in kurzen, dünnen Prismen von bitterem und zugleich etwas süsslichem Geschmack und von der Zusammensetzung $C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18}$. Mit Kali wird dasselbe gespalten; die Reaktion lässt sich wahrscheinlich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underset{\text{Atractylsaures Kalium}}{C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18}} + 2\,KOH = \underset{\text{Valeriansaures Kalium}}{2\,C_5H_9KO_2} + \underset{\beta\text{-Atractylsaures Kalium.}}{C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}}$$

Das β-atractylsaure Kalium wird dann weiter gespalten unter Bildung von Schwefelsäure und Atractylin. Wenn man das Kalium nicht berücksichtigt, lässt sich der ganze Verlauf der Reaktion auf folgende Weise deuten:

$$\underset{\text{Atractylsäure}}{C_{30}H_{54}S_2O_{18}} = 2\,H_2SO_4 + \underset{\text{Valeriansäure}}{2\,C_5H_{10}O_2} + \underset{\text{Atractylin.}}{C_{20}H_{30}O_6}$$

Atractylin zerfällt beim Kochen mit Alkalien in einen zuckerartigen Körper und Atractyligenin.

---

[1]) Lefranc, J. f. prakt. Chem. 107, S. 181; Journ. de pharm. (4) 10, S. 325; Compt. rend. 67, S. 954; 76, S. 438.

Eurybin.

Eurybin[1]) ist eine anscheinend glykosidische Verbindung, welche in *Eurybia moschata* vorkommt. Es bildet ein amorphes, schwach gelbliches, bitterschmeckendes Pulver, welches sich klar in Wasser und in Alkohol löst. Die wässerige Lösung wird durch basisches Bleiacetat wie durch Tannin gefällt; der Tanninniederschlag löst sich in Alkohol. Beim Erhitzen mit 5prozentiger Schwefelsäure tritt Spaltung ein unter Bildung eines unlöslichen Harzes. Die Flüssigkeit reduziert alsdann die Fehling'sche Lösung, während die Lösung des Glykosids selbst keine reduzierende Wirkung zeigt.

Cichorium-Glykosid,

$C_{32}H_{34}O_{19}$.

Aus den Blüten von *Cichorium Intybus* L. kann ein krystallisiertes Glykosid[2]) erhalten werden, wenn man dieselben, nachdem sie getrocknet sind, mit 60prozentigem Alkohol extrahiert, den Auszug verdampft und den schwach angesäuerten wässerigen Rückstand mit Bleiacetat entfärbt. Aus dem entbleiten Filtrat scheidet sich beim Eindampfen das Glykosid krystallinisch aus. Nach dem Umkrystallisieren erhält man farblose Nadeln, welche bei 215—220° schmelzen. Das Cichorium-Glykosid löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. In Salpetersäure löst es sich mit roter, in Alkalien mit goldgelber Farbe. Die ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte, die alkalische Kupferlösung erst beim Erhitzen durch das Glykosid reduziert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Cichoriigenin und Zucker gespalten:

$$\underset{\text{Cichorium-Glykosid}}{C_{32}H_{34}O_{19}} + 2H_2O = \underset{\text{Cichoriigenin.}}{C_{20}H_{14}O_9} + 2C_6H_{12}O_6$$

[1]) E. Merck, Bericht über das Jahr 1893, S. 12.

[2]) Nietzki, Arch. Pharm. (3) 8, S. 327.

Cichoriigenin krystallisiert in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 250—255°, welche selbst in siedendem Wasser fast unlöslich sind. In heissem Alkohol ist es leicht löslich, auch in Essigsäure, schwer aber in Aether. Beim Erhitzen sublimiert es in Blättchen. Mit Eisenchlorid giebt das Cichoriigenin eine grüne, mit Chlorwasser eine vorübergehend karminrote Farbe. Es kommt auch fertig gebildet in den Blüten von *Cichorium* vor und angeblich auch in den Blüten von *Centaurea cyanus*.

Nachträge.

Künstliche Glykoside.

β-β-Naphtolglykosid,

$C_6H_{11}O_5OC_{10}H_7$.

Dieses Glykosid[1]) wird bei der Einwirkung von Acetochlorhydrose in alkalischer Lösung auf β-Naphtol gebildet. Es krystallisiert in langen, unangenehm bitter schmeckenden Nadeln, welche bei 184—186° schmelzen, leicht löslich sind in Alkohol und heissem Wasser, wenig löslich in Aceton, fast unlöslich in Benzol, Ligroïn, kaltem Wasser und Aether. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Glukose und β-Naphtol gespalten.

β-p-Kresolglukosid und β-o-Kresoglukosid,

$C_6H_{11}O_5O.C_6H_4CH_3$.

Diese beiden Glykoside[1]) werden in gleicher Weise wie die vorhergehenden Verbindungen erhalten. Beide Körper krystallisieren in Nadeln, sind wenig löslich in Aether, Benzol und Ligroïn, leicht löslich in Alkohol und reduzieren die Fehling'sche Lösung. Sie sind nur in ihren Schmelzpunkten verschieden; β-p-Kresolglukosid schmilzt bei 175—177° und die β-o-Verbindung bei 163—165°. Sie schmecken

[1]) Hugh Ryan, Proc. Chem. Soc. 15, S. 196 durch Chem. Centralblatt 1899, II, S. 1124.

bitter und werden durch verdünnte Säuren leicht in ihre Komponenten gespalten.

β-Carvakrolglukosid,

$$C_6H_{11}O_5 . C_6H_2 \begin{cases} C_3H_7 \\ OH \\ CH_3 \end{cases} + {}^1/_2 H_2O,$$

entsteht ebenfalls in gleicher Weise aus Carvakrol und Acetochlorhydrose.[1]) Es krystallisiert in weissen, bei 135° schmelzenden Nadeln, welche sich schwer in Aether und kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aceton, nicht in Benzol, Ligroïn und Chloroform lösen. Es reduziert nicht die Fehling'sche Lösung und wird durch verdünnte Säuren und Emulsin gespalten. In Alkalien löst es sich nur langsam.

β-Naphtolgalaktosid

wurde erhalten aus Acetochlorgalaktose und β-Naphtol in alkalischer Lösung.[1])

Methylen-Glukose,

$$C_6H_{10}(CH_2)O_6 + H_2O.$$

Diese Verbindung[2]) wurde erhalten durch Zusammenbringen von 500 Teilen amerikanischen Traubenzuckers mit 500 Teilen 40 prozentiger Formaldehydlösung, 50 Teilen konzentrierter Salzsäure und 50 Teilen Eisessig. Obwohl der Entdecker die dabei entstandene Verbindung als ein Glykosid betrachtet, ist es sehr fraglich, ob sie als solches angenommen werden kann, weil von einer Spaltung in Glukose und irgend welche anderen Körper nicht die Rede ist. Da diese Verbindung grösseres Interesse beansprucht, soll hier eine kurze Beschreibung gegeben werden:

[1]) Siehe S. 474.

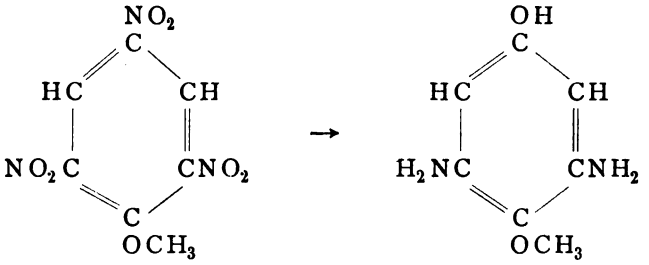
[2]) B. Tollens, Ber. d. d. chem. Ges. 32 (1899), S. 2585.

Methylenglukose bildet eine schneeweisse, aus Nädelchen bestehende Krystallmasse. Es schmilzt gegen 187—189°, beginnt aber schön bei 179—180° zu sintern. Es dreht die Polarisationsebene nach rechts, $[\alpha]_D = + 9{,}5°$, reduziert die Fehling'sche Lösung, giebt ein Osazon vom Schmelzpunkt 164—166° und ist nicht gährungsfähig. Die Reduktionsfähigkeit Fehling'scher Lösung gegenüber ist geringer, als diejenige der Glukose. Ueber die Konstitution dieser Verbindung ist noch nichts festgestellt.

Iridaceae.

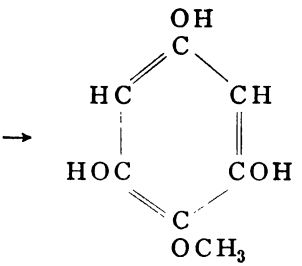
Iridin.

Emil Kohner[1]) hat das bei der Spaltung des Iridins entstehende Iretol synthetisch dargestellt. Aus Pikrinsäuremethyläther erhielt er durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure das Dihydrochlorat des Diamidodioxybenzolmethyläthers. Wird dieses mit Wasser, dem etwas Zinnchlorürlösung zugesetzt ist, 24 Stunden lang unter Durchleiten von Kohlensäure gekocht, so entsteht der Methyläther des Phloroglucins, das Iretol:



Pikrinsäuremethyläther — Diamidodioxybenzolmethyläther

[1]) Monatshefte für Chemie 20 (1899), S. 926; Chem. Centralblatt 1900, I, S. 417.



Iretol.

Salicaceae.

Salicin.

Voswinkel[1]) schliesst aus den von ihm angestellten Versuchen, dass im Saliretin, welches bei der Spaltung des Salicins mit verdünnten Säuren entsteht, nicht ausschliesslich ein Verharzungsprodukt des Saligenins vorliegt, sondern dass dasselbe eine Verbindung von Saligenin mit Traubenzucker enthält, welche mit dem Namen Saligeninglukose bezeichnet wird. Diese Schlussfolgerung wird besonders dadurch begründet, dass das von ihm dargestellte Saliretin welches nach Art der Herstellung nicht durch Traubenzucker verunreinigt sein konnte, beim Erhitzen mit Fehling'scher Lösung diese sofort reduzierte.

Myrtaceae.

In der Wurzelrinde von *Barringtonia insignis*[2]) Miq. und in dem Samen und der Rinde von *Barringtonia Vriesei* kommt ein saponinartiges Glykosid vor, während die Anwesenheit einer glykosidischen Verbindung in *Baeckea frutescens*[3]) sehr wahrscheinlich ist.

[1]) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. 10 (1900), S. 31.
[2]) Greshoff, Tweede Versl. u. s. w., S. 80.
[3]) Ebenda, S. 79.

Santalaceae.

Osyritrin,

$C_{27}H_{30}O_{17}$.

Ueber das schon erwähnte Glykosid[1]) Osyritrin, welches wie Quercitrin, Viola-Quercitrin u. a. bei der Spaltung mit verdünnten Säuren Quercetin liefert, möchte ich noch folgendes mitteilen. Zur Darstellung werden die mittelst Aethers von Fett und Wachs befreiten Blätter mit Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird auf ein kleines Volumen eingeengt und in Wasser ausgegossen. Die Mischung wird mit Aether extrahiert, worauf man die letzten Spuren Alkohol durch Verdampfen entfernt. Beim Erkalten scheidet sich das Osyritrin aus und kann weiter gereinigt werden. Es bildet glänzende, hellgelbe Nadeln, unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol. Das bei 130° getrocknete Glykosid schmilzt bei 185°; die wässerige Lösung giebt mit Ferrichlorid eine dunkelgrüne Färbung, mit Bleiacetat einen orangegelben Niederschlag. Mit verdünnten Alkalien entstehen orangegelbe Lösungen. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Quercetin und Glukose gespalten:

$$\underset{\text{Osyritrin}}{C_{27}H_{30}O_{17}} + 2H_2O = \underset{\text{Quercetin.}}{C_{15}H_{10}O_7} + 2C_6H_{12}O_6$$

Hamamelidaceae.

In *Hamamelis virginica* L. hat F. Grüttner[2]) eine amorphe, glykosidische Gerbsäure nachgewiesen, welche beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Zucker und Gallussäure gespalten wird.

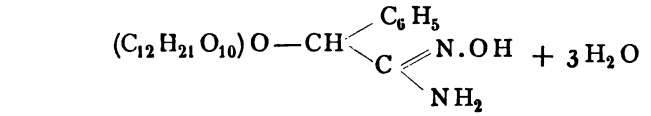
[1]) Perkin, Journ. Chem. Soc. 1897, S. 1132.

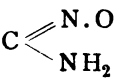
[2]) Inaug. Dissert. Berlin 1898, Deuter und Nicolas.

Rosaceae.

Amygdalin.

Hugo Schiff[1]) hat durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Amygdalin das Amygdalinamidoxim,



erhalten. Dasselbe ist krystallinich und schmeckt kaum noch bitter. Es zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser und giebt in wässeriger Lösung mit wenig Kupfersulfat und Kali einen grünen, flockigen Niederschlag, welcher sich in überschüssigem Kali mit grüngelber Farbe löst. Es verhält sich also hier wie andere Amidoxime, welche kein Hydroxyl oder Carboxyl in benachbarter Stellung zu der Gruppe  enthalten.

Schiff weist darauf hin, dass nach Bouchardat's ursprünglichen Angaben das spezifische Drehungsvermögen des Amygdalins $[\alpha]_D$ nicht $-35{,}51$ sondern $-41{,}96$ sein muss. Die Zahl $-35{,}51^0$ bezieht sich auf $[\alpha]_r$.

Leguminosae.

Indican.

Weil das Indican (siehe S. 199) angeblich zuerst in *Isatis tinctoria* aufgefunden worden war, ist dasselbe bei den Cruciferen abgehandelt worden. Aus untenstehenden Mitteilungen geht aber hervor, dass man es jetzt bei den *Leguminosae* (Papilionaceae) oder den *Polygonaceae* unterbringen muss.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1899, S. 2699.

Bei der Beschreibung des Glykosids wurde in Uebereinstimmung mit den bis vor kurzem bekannten Thatsachen angenommen, dass das Indican durch Fermente und durch verdünnte Säuren gespalten wird in Indigblau und Glukose. In neuester Zeit haben aber zuerst Hazewinkel auf der Versuchsstation für Indigo in Klaten auf Java und dann Beyerinck[1]) in Delft nachgewiesen, dass bei der Spaltung des Indicans Indoxyl gebildet und dieses sekundär in Indigblau übergeführt wird. Es ist Beyerinck nicht gelungen das angeblich im Waid vorkommende Ferment Oxydase nachzuweisen, und er nimmt deshalb an, dass die weitere Umbildung von Indoxyl in Indigblau nur durch den Einfluss der Luft stattfindet.

Weiter hat Beyerinck den Beweis geführt, dass die indigoführenden Pflanzen zu zwei physiologisch verschiedenen Gruppen gehören. Zu der einen Gruppe gehört die am längsten bekannte Indigopflanze *Isatis tinctoria* L., welche entgegen den bisherigen Angaben kein Indican, sondern nur Indoxyl enthält, zu der zweiten Gruppe gehören *Indigofera leptostachya* und *Polygonum tinctorium*, welche das Glykosid Indican führen. Lässt man die Glykosidnatur ausser Betracht, dann unterscheidet sich das Indoxyl und das Indican besonders dadurch, dass die Lösungen des Indoxyls bei Luftzutritt unmittelbar Indigblau abscheiden, während die Lösungen des Indicans bei Abwesenheit des Ferments und von Bakterien vollständig unverändert bleiben. Der Unterschied dieser beiden Pflanzengruppen tritt besonders hervor bei Anwendung von verschiedenen Extraktionsverfahren.

Zieht man die indicanführenden Pflanzen *Indigofera* und *Polygonum* mit Wasser in der Kälte aus, so dass das gleichzeitig anwesende glykosidspaltende Ferment seine Wirkung behält, und sorgt man dabei für vollkommenen

---

[1]) Beyerinck, Verslag v. d. Verg. der Koninkl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam Wis en Natuurk. afd. v. 30. Sept. 1899, S. 91.

Abschluss der Luft, so bekommt man eine indoxylhaltige Lösung. Werden diese Pflanzen jedoch in der Siedehitze extrahiert, wobei also das Ferment seine Wirkung einbüsst, so enthält der Auszug, gleichgültig ob die Luft zutreten kann oder nicht, das Glykosid Indican. Ganz anders verhält es sich aber, wenn man den Waid, *Isatis tinctoria*, in gleicher Weise behandelt. Es ist hier nicht möglich einen Auszug zu bereiten, welcher der Luft ausgesetzt, unverändert bleibt. Immer, sowohl bei der Extraktion in der Kälte wie bei der Extraktion bei Kochhitze entsteht eine Lösung, welche Indoxyl enthält und somit bei Luftzutritt unmittelbar Indigblau abscheidet.

Der indoxylenthaltende Pflanzenauszug, welcher unter Luftabschluss aus den Blättern vom Waid dargestellt wird, bildet eine hellgelbe, in der Kälte prachtvoll grün fluoreszierende Flüssigkeit von schwach saurer Reaktion. Der Luft ausgestellt bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit ein kupferrotes Häutchen von Indigoblau. Diese Oxydation, welche nach der Gleichung

$$\underset{\text{Indoxyl}}{2\,(C_8H_7NO)} + O_2 = \underset{\text{Indigblau}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 2\,H_2O$$

vor sich geht, scheint in der, infolge Anwesenheit von Pflanzensäuren, schwach sauerreagierenden Flüssigkeit nur sehr langsam stattzufinden, so dass es sogar möglich ist die Lösung an der Luft zur Trockene einzudampfen, ohne dass ein zu grosser Verlust an Indoxyl stattfindet. Bei Zusatz eines, wenn auch sehr geringen Ueberschusses von Alkali, wird die Oxydation in erheblichem Masse beschleunigt.

Wird die schwach alkalische oder die mässig saure Lösung des Indoxyls mit Isatin erwärmt, so entsteht, gleichgültig ob Luft zutreten kann oder nicht, ein Niederschlag von Indigrot:

$$\underset{\text{Indoxyl}}{C_8H_7NO} + \underset{\text{Isatin}}{C_8H_5NO_2} = \underset{\text{Indigrot.}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + H_2O$$

Da das mit dem Indigblau isomere Indigrot auch in dem auf verschiedenen Wegen aus Indican dargestellten Indigo vorkommt, vermutet Beyerinck, dass neben Indican in *Indigofera-* und *Polygonum*-Arten eine mit dem Indican isomere Verbindung vorkommt.

Zum Nachweis von Indigo in Pflanzenteilen kennen wir zwei Methoden, nämlich die Alkoholmethode von Molisch und die Quecksilber-Ammoniakmethode von Beyerinck. Die Alkoholmethode besteht darin, dass die zu prüfenden Pflanzenteilen in einem abgeschlossen Raume dem Einflusse von Alkohol- oder Chloroformdämpfen ausgestellt werden. Die Pflanzenteilen sterben dabei ab und demzufolge wird Indigo gebildet, welches infolge seiner blauen Farbe besonders gut wahrzunehmen ist, wenn man das Chlorophyll durch Ausziehen mit Alkohol entfernt.

Bei der Quecksilber-Ammoniakmethode, welche der ersteren vorzuziehen ist, werden die Pflanzenteile durch Untertauchen in metallisches Quecksilber getötet, worauf sie der Einwirkung von Ammoniakdampf ausgesetzt werden. Das Absterben im Quecksilber findet statt durch Mangel an Sauerstoff, das glykosidspaltende Enzym bleibt aber wirksam und findet also nach dem Absterben Gelegenheit aus dem Indican das Indoxyl abzuspalten. Bei der nachherigen Einwirkung von alkalischen Dämpfen wird das Indoxyl leicht in Indigblau übergeführt und kann durch seine Farbe, gleichwie bei der Alkoholmethode nach Entfernung des Chlorophylls, wahrgenommen werden. Beim Waid, welcher das Indoxyl nicht an Zucker gebunden, sondern im freien Zustande enthält, ist das vorherige Eintauchen in Quecksilber natürlich nicht nötig; es genügt hier die direkte Einwirkung von Ammoniakdämpfen.

Tropaeolaceae.

Glykotropaeolin.

Beyerinck[1]) tritt der Annahme Gadamer's, nach welcher das Glykosid der Kapuzinerkresse Benzylsenföl abspalten soll, entgegen. Aus Versuchen, die Beyerinck anstellte, ergab sich, dass Benzylsenföl das Wachstum von *Saccharomyces mycoderma* erst in viel grösseren Quantitäten aufhebt als das natürliche Senföl. Da nun Benzylrhodanid und Benzylcyanid noch viel schwächer wirken, kommen dieselben hierbei nicht in Betracht. Das natürliche Kapuzinerkressenöl lässt sich nicht unzersetzt destillieren, sondern scheidet dabei Schwefel ab und büsst seine Wirkung auf *Sacch. mycoderma* teilweise ein. Beyerinck vermutet, dass hier ein Oxybenzylsenföl vorliegt.

Rutaceae.

Als glykosidführend sollen hier noch erwähnt werden *Empleurum serrulatum*,[2]) *Rabelaisia philippinensis* (Rabelaisin)[3]) und *Xanthoxylon caribaeum*;[4]) für die Samen von *Citrus Limonum*[5]) wird ein Glykosid, Limettin angegeben.

Polygalaceae.

In *Monnina polystachya*[6]) kommt ein angeblich glykosidischer, saponinartiger Körper vor, das Monninin.

---

[1]) Centralbl. f. Bakt. Par. u. Infekt. II. Abt. 5, 1899, S. 429.

[2]) Dragendorff, Heilpflanzen, S. 353.

[3]) Plugge, Arch. d. Pharmacodyn. Vol. II, 1896, S. 537; Ned. Tydschr. v. Geneesk. 1896, II, S. 132.

[4]) Dragendorff, Heilpflanzen, S. 349.

[5]) Tilden u. Beck, Chem. Ztg., 1890, S. 377.

[6]) Dragendorff, Heilpflanzen, S. 349.

Sapindaceae.

In den Früchten von *Sapindus Rarak*[1]) kommt ein Sapotoxin vor.

Rhamnaceae.

In den Blättern einer auf Banka wachsenden *Ziziphus*-Art[2]) kommt ein stark bitterschmeckendes Glykosid vor, welches durch Ausschütteln der mit Bleiacetat gereinigten wässerigen Lösung gewonnen werden kann.

Xanthorhamnin.[3])

Auf Seite 301 ist angenommen worden, dass die Angaben von Schützenberger, nach welchen in den Kreuzbeeren zwei verschiedene Glykoside vorkommen, als nicht richtig zu betrachten seien; das α-Rhamnetin sei vielmehr als Rhamnetin und das β-Rhamnetin als Quercetin anzusehen. Durch die neuesten Untersuchungen von Charles und Georges Tanret werden nun aber die Angaben von Schützenberger bestätigt, wir müssen daher die Existenz eines α- und eines β-Xanthorhamnins annehmen. Die β-Verbindung kann künstlich durch Erhitzen einer wässerigen Lösung des α-Xanthorhamnins auf 50° erhalten werden. Nach fünf Stunden scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag ab. Dieser Niederschlag, welcher also in Wasser schwer löslich ist, besteht aus einem neuen Glykosid, welches bei der Spaltung mehr Rhamnose abspaltet als das Xanthorhamnin. Die Rhamninase (s. u.) übt auf dieses Glykosid keine spaltende Wirkung aus, seine

[1]) Greshoff, Tweede Versl. u. s. w., S. 44.

[2]) Ebenda, S. 43.

[3]) Charles et Georg Tauret, Bull. Soc. Chim. Paris (3) 21, (1899), 1065, 1073, Chem. Centralbl. 1899, II, S. 1100 u. 1900, I, S. 251.

Zusammensetzung ist aber der des Xanthorhamnins sehr ähnlich.

Sehr interessant ist die Entdeckung von Charles und Georges Tanret, dass bei der Spaltung des Xanthorhamnins nicht wie man bisher annahm nur Rhamnetin und Rhamnose gebildet wird, sondern Rhamnetin, Rhamnose und Galaktose. Die Spaltung geht in zwei Phasen vor sich, indem zuerst das Xanthorhamnin in Rhamnetin und einer Diose, welche die Verfasser Rhamninose nennen, gespalten wird und nachher die Rhamninose durch fortgesetzte Hydrolyse in Rhamnose und Galaktose zerlegt wird. Die teilweise Spaltung, wobei also das Rhamninosemolekül intakt bleibt, geht am besten vor sich durch Einwirkung eines Fermentes, Rhamninase, welche ebenfalls in *Rhamnus infectoria* vorkommt. Dieses Ferment wird durch schnelles Auslaugen der grobgepulverten Früchte mit Wasser erhalten. Durch Zusatz von 2 Teilen 80prozentigen Alkohols zu der Lösung (2 Teile Flüssigkeit von 1 Teil Früchten) wird die rohe Rhamninase ausgefällt, abfiltriert und zwischen Fliesspapier abgepresst. Das Ferment wird in wässeriger Lösung angewendet, und übt seine Wirkung am besten bei einer Temperatur von 70° aus.

Die **Rhamninose,** wird erhalten durch Einwirkung von Rhamninase auf Xanthorhamnin. Die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Aether extrahiert, bis das unangegriffene Xanthorhamnin entfernt ist und der Sirup durch Eisenchlorid nicht mehr schwarz gefärbt wird. Der so gereinigte Rückstand wird in wässeriger Lösung mit Tierkohle entfärbt, das Filtrat eingedampft und der Verdampfungsrest in Alkohol gelöst. Beim Verdampfen der alkolischen Lösung bleibt dann die Rhamninose zurück.

Die Rhamninose $C_{18}H_{32}O_{11}$, bildet eine schwach zuckerartig schmeckende Masse, welche die Polarisationsebene nach Links dreht ($[\alpha]_D = -41^0$) und bei 135—140° unter Zersetzung schmilzt. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser,

Lauraceae: *Lindera benzoïn.*

Erythroxylaceae: *Erythroxylon Coca.*

Polygalaceae: *Polygala Senega, P. Baldwini, P. variabilis, P. oleifera, P. javana, P. serpillacea, P. calcarea, P. depressa* und *P. vulgaris.*

Pyrolaceae: *Monotropa hypopitus.*

Das Enzym Gaultherase wird in folgender Weise erhalten: Die lebenden Wurzeln von *S. filipendula* werden nach vorhergehender grober Zerkleinerung in einem Mörser langsam und völlig bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme zerrieben. Wenn die durch die Wirkung des Enzyms eintretende Spaltung des Glykosids vollendet ist wird die Masse mit oder ohne vorhergehender Extraktion mit Alkohol bei Brüttemperatur getrocknet und dann pulverisiert. Um ein ebenfalls aktives, enzymhaltiges Präparat zu erhalten, kann man das enzymhaltige Pulver mit Wasser extrahieren, den Auszug mit Alkohol fällen und den erhaltenen Niederschlag trocknen.

Beyerinck stellte das rohe Glykosid dar, indem er die Wurzelknollen von *Spiraea filipendula* vorsichtig und ohne Zerquetschung der Gewebe in Scheiben schnitt und diese allmählich in stark kochendes Wasser oder in kochenden Alkohol eintrug. Durch Eindampfen der filtrierten Lösung erhielt er das Roh-Gaultherin als amorphe Masse. Durch wiederholtes Extrahieren mit Alkohol, Filtrieren und Eindampen konnte er dasselbe jedoch nicht in krystallisiertem Zustande erhalten.

Spiraïn.[1]

In den jüngeren Teilen von *Spiraea kamschatika* und wahrscheinlich auch von *Spiraea ulmaria* kommt neben *Gaultherin* ein zweites Glykosid vor, welches unter dem Einfluss von Gaultherase Salicylaldehyd abspaltet. Es wurde nur in amorphem Zustande erhalten.

[1]) Siehe S. 487.

Die **Rhamninotrionsäure**, wie sie bei der Oxydation mit Bromwasser entsteht, ist ein Gemenge der Rhamninotrionsäure, $C_{18}H_{32}O_{15}$, mit ihrem Lakton. Das Gemenge schmilzt bei 125°, ist amorph und linksdrehend, $[\alpha]_D = -94{,}9°$. Durch Natriumacetat und Bleiessig wird die Säure nicht, wohl aber durch ammoniakalisches Bleiacetat gefällt. Sie giebt amorphe, unlösliche Baryum- und Calciumsalze von der Zusammensetzung $(C_{18}H_{31}O_{15})_2Ba$ und $(C_{18}H_{31}O_{15})Ca$. Durch verdünnte Schwefelsäure wird die Rhamninotrionsäure in Rhamnose und Galaktonsäure gespalten:

$$\underset{\text{Rhamninotrionsäure}}{C_{18}H_{32}O_{15}} + 2H_2O = \underset{\text{Rhamnose}}{2C_6H_{12}O_5} + \underset{\text{Galaktonsäure.}}{C_6H_{12}O_7}$$

Die Rhamninotrionsäure steht zur Rhamninose in demselben Verhältnis wie die Laktobionsäure zur Laktose.

Ericaceae.

Gaultherin.[1])

Die Angaben auf S. 340 mögen noch dahin ergänzt werden, dass ich hier geben will, eine Aufzählung der Pflanzen, aus welchen bis dahin der Salicylsäuremethylester bereitet wurde. Obwohl ich nicht behaupten kann, dass derselbe auch immer in Form eines Glykosides „Gaultherin" anwesend war, ist dies doch als sehr wahrscheinlich anzunehmen:

Ericaceae: *Gaultheria procumbens, G. fragantissima,* (Syn. *G. punctata, G. Leschenaultii*), *G. leucocarpa, G. odorata* und *G. serpyllifolia.*

Rosaceae: *Spiraea ulmaria, S. filipendula, S. palmata* und *S. kamschatica.*

Betulaceae: *Betula lenta.*

[1]) M. W. Beyerinck, Centralbl. f. Bakter., Paros. u. Infekt., II. Abt. 5, (1899), S. 425.

Methylfurol auf die Anwesenheit von Methylpentosen zu schliessen. Die Glykoside Aesculin, Arbutin, Apiin, Gratiolin, Jalapin, Ononin, Phloridzin und Syringin geben weder Furol noch Methylfurol; geringe Mengen, die vielleicht von Verunreinigungen der amorphen Substanzen herrühren, geben Saponin (?) und Cyclamin. Grössere Mengen, die auf Methylpentosen hindeuten wurden erhalten aus Chinovin, Hesperidin, Convolvulin, Solanin und Xanthorhamnin.

Berichtigungen.

S. 4 Z. 1 v. o. l. „Sapindussapotoxin sechs und Tampicin sieben" statt „Senegin sieben, Scammonin acht und Turpethin zwölf".
S. 31 Z. 7 v. u. l. „Laktase" statt „Laktose".
S. 42 Z. 12 v. o. l. „Aethylenglykol" statt „Aethylenglukol".
S. 49 Citat unten l. S. 547 statt S. 346.
S. 50 Z. 9 v. o. l. „wurde nicht krystallisiert" statt „wurde krystallisiert".
S. 50, 51, 52 u. 53 Citat unten l. S. 547 statt 346.
S. 88 Z. 11 v. o. l. $C_9H_{16}N_4O_5$ statt $C_9H_{16}N_4C_5$.
S. 115 Z. 2 v. o. $C_{40}H_{68}O_{17}$ wegzulassen.
S. 115 Z. 8 v. o. l. „entspricht nach von Schulz der Formel" statt „entspricht der Formel".
S. 142 Z. 10 v. o. l. $C_7H_8O_2$ statt $C_7H_8O_{72}$.
S. 239 Z. 1 v. o. l. „Indigofera-Arten" statt „Isatis-Arten".
S. 248 Z. 1 v. o. l. „Oxycyclopin" statt „Oxycylopin".
S. 288 Z. 1 v. o. l. „Hippocastanaceae" statt „Hyppocastanaceae".
S. 317 Z. 11 v. o. l. „Assamsäure" statt „Assaminsäure".
S. 318 zwischen Z. 9 u. 10 soll stehen „Violaceae".
S. 348 Ueber Cyclamin Z. 1 soll stehen „Primulaceae".
S. 381—382 l. „Asclepias" statt „Asclepia".

Sachregister.

Abietin 96.
Absinthiin 469.
Acetonrhamnosid 70.
Acetylphloridzin 227.
Acetylsinapinsäure 196.
Acetylsyringasäure 197.
Achillein 470.
Achilletin 470.
Adonin 177.
Adonidin 177.
Aescigenin 295.
Aescinsäure 295.
Aescioxalsäure 290.
Aescorcein 290.
Aescorcin 290.
Aesculetin 290.
Aesculetinsäure 289.
Aesculin 213. 264. 288. 322. 359. 429. 489.
Aepfel 212.
Aethylarabinosid 39.
Aethylchinovosid 430.
Aethylfisetol 279.
Aethylgalaktosid 38.
Aethylglukoheptosid 39.
α-Aethylglukosid 37.
β-Aethylglukosid 38.
Aethylindoxylsäure 209.
Aethylisatinsäure 210.
Aethylpolygonin 165.
Aethylpseudoisatin 208. 210.
Aethylpseudoisatinäthyl-α-oxim 210.
Aethylrhamnosid 38.
Aethylrhodeose 489.
Aethylxylosid 39.
Agoniadin 378.
Agrostemma-Sapogenin 175.
Agrostemma-Sapotoxin 173.
Akazia 252.
Alizarin 452.
Allantoin 256.
Alloxantin 257.
Allylcyanid 185.
Allylsenföl 184.
Aloë 307.
Aloëemodin 113.
Aloëglykosid 240.
Aloëglykoside 111.
Ammoniumlupigenin 249.
Amorphes Amygdalin 238.
Amygdalin 232. 479.
Amygdalinamidoxim 479.
Amygdalinsäure 235.
Amygdonitrilglukosid 235.
Amylglukosid 40.
Anagallis-Saponinen.
Analido-Fruktosekarbonsäurenitril 82.
Analido-Galaktosekarbonsäurenitril 81.
Analido-Glukosekarbonsäuren.80.

Angosturin 263.
Anhydro-Digitoxigenin 424.
α-Anhydrodigitsäure 419.
β-Anhydrodigitsäure 420.
Anhydro-Glukoso-O-Diamidobenzol 84.
Anisaldehyd 336.
Anissäure 336.
Antiarigenin 162.
Antiarin 161
Antiarose 162.
Apfelbaumrinde 225.
Aphrodäscin 295.
Apigenin 335.
Apiin 333. 489.
Apochinovasäure 433.
Apocyneïn 365.
Arabinoseamylmercaptal 48.
Arabinoseäthylenmercaptal 52.
Arabinoseäthylmercaptal 47.
Arabinosebenzylmercaptal 50.
Arabinose-Brenzkatechin 58.
Arabinosediaceton 72.
Arabinose-di-Resorcin 58.
Arabinose Phloroglucin 61.
Arabinose-Pyrogallol 59.
Arabinose-Resorcin 57.
Arabinosetrimethylenmercaptal 53.
Arabino-Chloralose 68.
α-Arabino-Chloralose 68.
β-Arabino-Chloralose 68.
Arabinosido-Glukonsäure 46.
Arabinoso-Amidoguanidin 89.
Araliin 331.
Araliretin 331.
Arbutin 342. 489.
Archornin 239.
Arganin 351.
Argantree 351.
Argyräscetin 295.
Argyräscin 295.
Arraroba 164.
Arrarobapulver 164.
Asclepiadin 382.
Asclepin 382
Asebogenin 339.
Asebo-Quercetin 340.
Asebo-Quercitrin 339.
Asebotin 337.
Assamin 217. 316.
Assamsäure 317.
Atractyligenin 471.
Atractylin 471.
Atractylsäure 471.
Aurantiamarin 267.
Aurantiin 265.
Avornin 310.

Bananen 212.
Baptigenetin 246.
Baptigenin 245.
Baptin 246.
Baptisin 243.
Baptitoxin 243.
Barbadosaloë 112.
Barbaloïn 113.
Barosmin 263.
Benzaldehyd 235.
Benzoylhelicin 142.
Benzoyliridol 129.
Benzoylpiceol 109.
Benzylarabinosid 41.
Benzylarbutin 343.
Benzylcyanid 259. 483.
Benzylglukosid 41.
Benzylidenpseudoindoxyl 208.
Benzylnitril 259.
Benzylrhodanid 483.
Benzylsenföl 259. 483.
Biglukoso-o-Diamidobenzol 85.
Biglukoso-m-Diamidotoluol 86.
Biglukoso-p-Diamidotoluol 86.
Birnbaumrinde 225.
Bittermandelöl 236.
Blausäure 235. 261.

Boldin 182.
Boldo-Glykosid 182.
Brenzchinovasäure 433.
Bryogenin 464.
Bryoniawurzel 463.
Bryonin 463.
Bursasäure 182.

Caincawurzel 436.
Caïncetin 437.
Caïncin 436.
Calycanthin 101.
Camellin 317.
Capern-Quercitrin 242.
Carbonyldiphenylenoxyd 323.
Carissin 363.
Carissol 376.
Carlininsäure 471.
Carposid 319.
Carthartogeninsäure 241.
β-Carvakrolglukosid 475.
Cascarin 299.
Catalpin 428.
Cathartinsäure 240.
Cedrin 271.
Cephalantheïn 442.
Cephalanthin 439.
Cephalanthus-Gerbsäure 443.
Cephalanthussaponin 443.
Cerberetin 379.
Cerberin 378.
Chamaelirin 110. 218.
Chamaelirinin 111.
Cheiranthin 211.
Chinagerbsäure 434.
China indica 288.
China nova 429. 435.
Chinarinde 429. 434.
Chinarot 434.
Chinesischen Gelbbeeren 156. 241.
Chinesischen Thee 154.
Chinochromin 433.
Chinoterpen 434.
Chinovabitter 429.
Chinovagerbsäure 436.
Chinovarot 435.
Chinovasäure 432.
Chinovin 429. 489.
α-Chinovin 430.
β-Chinovin 431.
Chinovit 432.
Chinovose 431.
Chionanthin 358.
Chiratin 360.
Chiratogenin 360.
Chitosamin 78.
Chloralglykoside 66.
α-Chloralose 66.
β-Chloralose 67.
β-Chloralosetetrabenzoat 68.
Cholin 196.
Chrysatropasäure 409.
Chrysin 159.
Chrysophan 165. 240.
Chrysophanglykosid 310.
Chrysophanhydranthon 168.
Chrysophansäure 165. 239.
Chrysophansäureamid 167.
Chrysophansäureimid 167.
Chrysorabin 167.
Cichoriigenin 473.
Cichorium-Glykosid 472.
Colocynthein 466.
Colocynthin 464.
Comosumsäure 110.
Condurangin 382.
Coniferin 96. 110. 168. 467.
Coniferylalkohol 98.
Convallamaretin 116. 117.
Convallamarin 115.
Convallaretin 116.
Convallarin 116.
Convicin 257.
Convolvulin 391. 489.
Convolvulinolsäure 394.

Convolvulinolsäureaethyläther 395.
Convolvulinolsaures Baryum 395.
Convolvulinsäure 394.
Convolvulinsaures Calcium 394.
Coriamyrtin 276.
Coronillin 253.
Cotoin 229.
Crocetin 140.
Crocin 139. 429.
Crocose 140.
Crotonsäurenitril 185.
o-Cumaraldehydglykosid 151.
o-Cumaralkoholglykosid 152.
Cumarin 230. 252. 291.
o-Cumarsäuremethylketon-glykosid 152.
Cuprearinde 431.
Curangaegenin 413.
Curangin 411.
Cuscuretin 403.
Cuscutin 402.
Cuspidatin 165.
Cyanhydrin 237.
Cyclamin 217. 348. 489.
Cyclamiretin 349.
Cyclopiarot 247.
Cyclopin 247.
Cytisin 243.

Danaidin 436,
Danaïn 435.
Daphnetin 32.
Daphnin 322.
Datiscetin 321.
Datiscetinblei 321.
Datiscin 320.
Dehydro - di - tetramethyliretol 136.
Delokansäure 313.
Desoxydigitogensäure 420.
Diacetylalizarin 453.
Diacetylanhydrobaptigenetin 246.
Diacetyläsculetin 291.
Diacetylchrysophansäure 167.
Diacetyldaphnetin 324.
Diacetylemodin 307.
Diacetylindigblau 204.
Diacetylirigenin 128.
Diacetylrubiadin 459.
Diäthyläsculetin 291.
Diäthoxycumarinsauresnatrium 325.
Diäthyldaphnetin 324.
Diäthyldaphnetinsäure 324.
Diäthylglukose 39.
Diäthylindigblau 210.
Dialkylalizarin 453.
Diallylharnstoff 186.
Diallylthioharnstoff 186.
Dianiläsculetin 291.
Diarbutin 343.
Diazobenzolapigenin 335.
Diazobenzolhesperetin 270.
Dibenzoylamygdalin 236.
Dibenzoylchrysophansäure 167.
Dibenzoyldaphnetin 324.
Dibenzoylindigblau 204.
Dibenzoylirigenin 128.
Dibenzoylsalicin 146.
Dibromapigenin 335.
Dibromäsculetin 291.
Dibromäsculin 290.
Dibrombaptigenin 245.
Dibrompentacetyläsculin 290.
Dichloralglukose 68.
Dichloralizarin 453.
Digitaligenin 417.
Digitalin 253. 265. 414.
Digitaline cristallisée 425.
Digitalinum purum 414.
Digitalis-Glykoside 413.
Digitalispflanze 413.
Digitalonsäure 416.
Digitalose 416.
Digitogenin 418.

Digitogensäure 419.
β-Digitogensäure 419.
Digitogensaures calcium 419.
Digitogensaures magnesium 419.
Digitonin 217. 417.
Digitophyllin 425.
Digitosäure 420.
Digitoxigenin 424.
Digitoxin 421.
Digitoxinsäure 423.
Digitoxose 423.
Digitoxosekarbonsäure 423.
Digitoxosekarbonsaures Calcium 423.
Digitsäure 419.
Digitsaures Magnesium 419.
Diglukose 37.
Digsäure 420.
Diisatogen 202.
Dimethylapigenin 335.
Dimethyläsculetin 291
Dimethylfraxetin 353.
Dinitroarbutin 343.
Dinitropentacetylarbutin 343.
Diosmin 263.
Dioxindol 205.
Dioxychinondimethyläther 198.
Dioxycumarin 325.
Dioxymethylanthrachinon 167.
Divicin 255.
Dixgeninsäure 424.
Dulcamaretin 407.
Dulcamarin 407.
Dulcit 486.

Elaterase 463.
Elaterin 462.
Elaterinid 462.
Emodin 165. 241. 306.
Epheu 331.
Ericinol 107. 337.
Erythrocentaurin 362.
Erythrocentaurol 363.
Erythrozym 447.
Eschenblättern 154.
Eugenol 98.
Eugenolglukosid 64.
Euparin 468.
Eupatorin 468.
Eurybin 472.
Euxanthon 158.
Evonymin 287.

Fabiana-Glykotannoid 408.
Faulbaumrinde 307.
Fisetholz 277.
Fisetin 159. 278.
Fisetol 280.
Formonetin 251.
Fragarin 231.
Fragiarin 231.
Frangularinde 166.
Frangulasäure 307.
Frangulasäure Faust 306.
Frangulin 304.
Fraxetin 353.
Fraxin 352.
Fustin 277.
Fustintannid 278.
Fruktosamin 78.
Fruktosanilid 82.
Fruktose-Aethylverb. 38.
Fructosediaceton 72.
β-Fruktosediaceton 72.
Fruktose-Phloroglucin 61.
Fruktoso-o-Toluid 83.

Galaktonsäure 487.
Galaktosamin 78.
Galaktosanilid 81.
Galaktoseamylmercaptal 48.
Galaktoseäthylenmercaptal 52.
Galaktoseaethylmercaptal 46.
Galaktosebenzylmercaptal 49.
Galaktose-Phloroglucin 61.

Galaktosetrimethylenmercaptal 53.
Galaktosido-Glukonsäure 76.
Galaktoso-amidoguanidin 88.
Galaktoso-γ-Diamidobenzoësäure 90.
Galaktoso-o-Diamidobenzol 85.
Galaktoso-p-Toluid 82.
Gallussäure 478.
Gartenraute 262.
Gastrolobin 246.
Gaultherase 340. 488.
Gaultherin 153. 340. 487.
Gelbbeeren 299.
Gelbschoten 139.
Gentiogenin 364.
Gentiopikrin 393.
Gerbsäure d. Rubus Villosus 231
Globularescin 428.
Globularetin 428.
Globularin 428.
Globularitanninsäure 428.
Glucosan 289.
Gluko-o-Cumaraldehyd 151.
Gluko-o-Cumaralkohol 152.
Gluko-o-Cumarsäuremethylketon 152.
Glukoferulaaldehyd 103.
α-Glukoheptoseäthylmercaptal 47.
Glukosalicylsäure 152.
Glukosamin 78.
Glukosanilid 79.
Glukose-Acetaldehyd 66.
Glukoseäthylenmercaptal 51.
Glukoseaethylmercaptal 45.
Glukoseamylmercaptal 48.
Glukose-Benzaldehyd 65.
Glukosebenzylmercaptal 49.
Glukosediaceton 71.
Glukosedimethylacetal 28.
Glukosediresorcin 56.
Glukose-Gerbsäure 97.
Glukose-Orcin 59.
Glukose-Oxyoleïnsäure 77.
Glukose-Phloroglucin 60.
Glukose-Resorcin 56.
Glukosetrimethylenmercaptal 53.
Glukosido-Glukonsäure 76.
Glukosido-Glycerinsäure 75.
Glukosido-Glykolsäure 74.
Glukosido-Milchsäure 74. 75.
Glykosidosäuren 74.
Glukoso-Amidoguanidin 86.
Glukoso-Amidoguanidinnitrat 87.
Glukoso-o-Diamidobenzol 83.
Glukoso-γ-Diamidobenzoësäure 89.
Glukoso-m-Diamidotoluol 86.
Glukoso-p-Diamidotoluol 86.
Glukosotoluid 82.
Glukoso-p-Toluid 82.
Glukosyringaaldehyd 357.
Glukosyringasäure 357.
Glukovanillin 98. 102.
Glukovanillinaldoxim 103.
Glukovanillylalkohol 103.
Glukovanillinsäure 98. 101.
Glyceringlukosid 42.
Glycyphyllin 125.
Glykobernsteinsäure 212.
Glykodrupose 230.
Glykolglukosid 42.
Glykolignose 106.
Glykotropaeolin 258. 483.
Glykotropaeolinsäure 260.
Gossypetin 314.
Gossypetinkalium 315.
Gossypiumglykosid 314.
Granatapfelbaum 324.
Granatfruchtschale 327.
Granatwurzelrinde 328.
Granatzweigrinde 328.
Gratioleretin 427.
Gratiolin 426. 489.
Gratioloïnsäure 426.
Gratiosoleretin 427.

Gratiosolin 426.
Guajakolglukosid 63.
Gymneminsäure 386.

Hederaglykosid 331.
Hefeauszug 21.
Heidelbeere 344.
Heidelbeerfarbstoff 344.
Helianthemum-Glykosid 318.
Helianthsäure 468.
Helicin 147.
Helicinleucisodisulfit 149.
Helicinnatriumdisulfit 149.
Helicoidin 150.
Helleboreïn 178.
Helleboresin 181.
Helleboretin 179.
Helleborin 180.
Hennotanninsäure 326.
Heptacetylamygdalin 236.
Herniariasaponin 168. 217.
Herniarin 168.
Hesperetin 269.
Hesperetinsäure 269.
Hesperidin 263. 268. 489.
Hexacetylcoriamyrtin 277.
Hexacetylcolocynthein 466.
Hexacetylgossypetin 315.
Hexacetylvitexin 405.
Homovitexin 405.
Hopfen 154.
Hydrangin 212.
Hydräsculin 289.
Hydrochinon 343.
Hydrochinonglukosid 342.
Hydrodigitosäure 421.
Hydrodigitsaures Magnesium 421.
Hydrogratiosoleretin 427.
Hydropurpuroxanthin 454.
Hyoscypikrin 407.
Hyoscyretin 407.

Iminoxythiokohlensäure 190.
Indican 199. 239. 480.
Indifulvin 200.
Indifuscon 200.
Indigblau 201. 481.
Indigbraun 200.
Indigglucin 199.
Indigleim 201.
Indigo 200.
Indigrot 200. 481.
Indigrubin 200.
Indigweis 200. 204.
Indihumin 200.
Indiretin 200.
Indol 206.
Indoxyl 480.
Indoxylnitrosamin 209.
Indoxylsäure 207.
Invertin 22.
Ipoëmsäure 399.
Ipomeolsäure 399.
Ipomoein 398.
Ipomsäure 395. 397.
Iretol 133. 476.
Iridin 126. 476.
Iridinsäure 128.
Iridol 129.
Irigenin 127.
Isatid 205.
Isatin 204. 480.
Isatinsäure 205.
Isobutenylphenylenamidin 84.
Isodulcit 126.
Isoferulasäure 270.
Isoglukosamin 79.
Isohelicin 149.
Isohesperidin 265.
Isonitroso-pseudoindoxyl 209.
Isopropylglukosid 40.
Isophloridzin 225.
Jalapenknolle 391.
Jalapin 391. 396. 489.
Jalapinolsäure 398.
Jalapinsäure 397.

Kaffee 444.
Kaffeegerbsäure 287. 444.
Kaffeesäure 445.
Kapaloë 112.
Kapern-Quercitrin 156.
Kapthee 247.
Kapuzinerkresse 483.
Kapuzinerkressenöl 483.
Karakin 286.
Kastanienquercetin 297.
Kastanienquercitrin 296.
Kellin 336.
Kirschbaumrinde 225.
Kirschen 212.
Kirschlorbeeröl 236.
Kola-Quercitrin 156.
Kornradesapotoxin 217.
Krappwurzel 447. 449.
β-o-Kresolglukosid 474.
β-p-Kresolglukosid 474.

Laktobionsäure 74. 487.
Lapathin 166.
Laurocerasin 233.
Leptandrin 411.
Leucodrin 163.
Leucoglykodrin 163.
Levantisches Sapotoxin 171. 217.
Levoglukosan 108.
Lignose 106.
Limettin 483.
Linamarin 260.
Loganetin 360.
Loganin 359.
Lokaëtin 312.
Lokain 311.
Lokainbaryum 312.
Lokainblei 312.
Lokansäure 312.
Lokao 311.
Lokaonsäure 311.
Lokaose 312.
Loliin 109.
Lupigenin 249.
Lupinenpflanze 248.
Lupinid 248.
Lupinin 248.

Maclejetin 318.
Macleyin 317.
Magnolin 181.
Maltobionsäure 74.
Mandeln 232.
Mandelnitrilglykosid 235.
Mandelsäure 236.
Mannoseäthylenmercaptal 51.
Mannoseäthylmercaptal 46.
Mannose-Phloroglucin 60.
Meerzwiebel 114.
Megarrhin 466.
Megarrhizin 466.
Megarrhizionetin 466.
Melanthigenin 177.
Melanthin 176. 218.
Melin 241.
Menyanthin 360.
Menyanthol 252. 362.
Metamidoalizarin 453.
Methyläsculetin 410.
Methyläsculin 411.
Methylanthracen 167.
Methylarbutin 63. 343.
Methylcrotonsäure 399.
Methyläthylessigsäure 395.
Methylarabinosid 34.
Methylenglukose 475.
Methylfisetol 279.
Methylfruktosid 33.
α-Methylgalaktosid 31.
β-Methylgalaktosid 31.
Methylglukoheptosid 36.
α-Methylglukosid 25.
β-Methylglukosid 27.
α-Methyl-i-Glukosid 30.
α-Methyl-l-Glukosid 30.
β-Methyl-l-Glukosid 30.

Methylhydrochinon 344.
Methylindol 207.
Methyliridol 129.
Methylmannosid 30.
Methylpentosen 489.
Methylpurpuroxanthin 459.
Methylquercetin 301.
Methylrhamnosid 34.
Methylsapotoxin 170.
Methylsinapinsäure 196.
Methylsinapinsäuremethylester 196.
Methylsorbosid 32.
Methylsyringasäure 354.
Methylsyringasäuremethyläther 357.
Methylumbelliferon 168.
α-Methylxylosid 35.
β-Methylxylosid 35.
Milchsäureglukosid 74.
Milchzucker-Amidoguanidin 88.
Monesin 350.
Monninin 483.
Monoacetyldiazobenzolapigenin 335.
Monoacetyldimethylapigenin 335.
Monoacetylirigenin 128.
Monoacetyltetraäthylquercetin 158.
Monoacetyltetramethylquercetin 158.
Monoäthyläsculetin 291.
Monoäthyldaphnetin 324.
Monoäthylresorcylglyoxylsäure 279.
Monoäthylresorcylsäure 281.
Monoalkylalizarin 453.
Monobenzoylbaptigenin 245.
Monobenzoylsalicin 146.
Monobromemodin 307.
Monobromsalicin 146.
Monobromtetracetylsalicin 146.
Monochloralglukosan 68.
Monochloralizarin 453.
Monochlorsalicin 146.
Monochlortetracetylsalicin 146.
Monojodbernsteinsäure 212.
Monojodsalicin 146.
Monojodtetracetylsalicin 146.
Morindin 446.
Morindon 447.
Munjeet 447.
Munjistin 455. 459.
Murrayetin 265.
Murrayin 264.
Musennin 239.
Myronsäure 186.
Myrosin 185.
Myrticolorin 330.

β-Naphtolgalaktosid 475.
α-Naphtolglukosid 64.
β-β-Naphtolglukosid 474.
Naringenin 266.
Naringeninsäure 267.
Naringin 265.
Nerianthin 373.
Nerianthogenin 373.
Neriïn 365. 372.
Neriodoreïn 370.
Neriodorin 370.
Niesswurzel 178.
o-Nitrophenylpropiolsäure 202.
Nitrophloretin 227. 228.
Nonacetylconvolvulin 392.
Novasäure 433.

Oleandrin 373.
Ononetin 251.
Ononin 250. 489.
Onospin 251.
Opheliasäure 360.
Orangeschalen 267.
Orcein 290.
Orthoamidoalizarin 453.
Orthooxybenzylalkohol 147.

Orthosiphonin 406.
Osyritin 164.
Osyritrin 164. 478.
Ouabaïn 374.
Ouabaïnsäure 375.
Oxindol 206.
Oxybenzylsenföl 483.
Oxycyclopiarot 248.
Oxycyclopin 248.
Oxydase 480.
Oxydigitogensäure 416.
Oxydigitogensaures Magnesium 419.
Oxyfisetin 279.
p-Oxyhydratroposäure 228.
Oxymethylanthrachinon 164. 307.
Oxymethylanthrachinone 112.
Oxypikrinsäure 246.
Oxysapogenin 169.

Paraäsculetin 291.
Paracathamin 157.
Para-Chloralose 66. 67.
Paracumarsäure 267.
Paradatiscetin 159.
Paradescetin 159.
Paridin 117.
Paridol 117.
Parigenin 120.
Parillin 118. 218.
Paristyphnin 116.
Pentacetyläsculin 290.
Pentacetylarbutin 343.
Pentacetylphloridzin 227.
Pentacetylquercetin 158.
Pentabenzoyläsculin 290.
Pentabenzoylarbutin 343.
Pentabenzoylsmilasaponin 123.
Periplocin 387.
Periplogenin 389.
Pflanzenglykoside 91.
Pharbitisglykosidsäure 402.
Pharbitis-Glykosid 401.
Phenolglukosid 55.
Phenolglukosidtetracetat 56.
Phillygenin 355.
Phillyrin 354.
Phlaumen 212.
Phlaumenbaumrinde 225.
Phloretin 126. 228.
Phloretindiazobenzol 229.
Phloretinsäure 126. 228.
Phloridzeïn 226.
Phloridzeïn-Ammoniak 226.
Phloridzin 225. 489.
Phloridzinanilid 227.
Phloroglucin 228. 267. 269.
Picein 107.
Piceol 108. 109.
Picrorhizetin 411.
Picrorhizin 411.
Pikrocrocin 140.
Pinipikrin 107.
Piperonal 246.
Plumierid 376.
Plumieridsäure 377.
Polychroït 139.
Polygalasäure 217. 272.
Polygalasäure Quévenne 275.
Polygonin 165.
Populin 141.
Potential-Emodin 241.
Propheretin 462.
Prophetin 461.
Propylglukosid 40.
Protocatechusäure 279.
Pseudoemodin 309.
Pseudofrangulin 308.
Pseudoindoxyl 208.
Pseudoindoxylsäure 208.
Pseudoisatin 208.
Pseudoisatinäthyl-α-oxim 210.
Pseudopurpurin 456. 457.
Purginsäure 393.
Purginsaures Baryt 393.
Purpurin 455.

Purpurinkarbonsäure 458.
Purpuringlykosid 456.
Purpuroxanthin 454.
Purpuroxanthinamid 455.
Purpuroxanthincarbonsäure 456.

Queraescitrin 154.
Quercetin 156. 164. 253. 262. 330.
Quercetinsäure 159.
Quercimerinsäure 159.
Quercitrin 153. 252. 262. 287. 333. 478.
Quillajarinde 221.
Quillajasäure 217. 221.
Quillajasäure „Merck" 222.
Quillajasäure Methylsapogenin 222.
Quillajasäuresapogenin 222.
Quillajasapotoxin 217.

Rabelaisin 483.
Radix Lapathi acuti 166.
Radix saponariae albae 171.
Randiasäure 439.
Randiasaponin 437.
Rebenfarbstoff-Glykosid 313.
Resorcin 279.
Rhabarbarin 166.
Rhabarber 307.
Rhabarbergelb 166.
Rhabarbersäure 166.
Rhabarberwurzel 165.
Rhamnazin 303.
Rhamnazinglykosid 303.
Rhamnetin 159. 301. 484.
α-Rhamnetin 301. 484.
β-Rhamnetin 301. 484.
Rhamninase 485.
Rhamninit 486.
Rhamninose 485.
Rhamninoseoktoacetat 486.
Rhamninotrionsäure 487.
Rhamnosanilid 81.
Rhamnoseäthylenmercaptal 52.
Rhamnoseäthylmercaptal 47.
Rhamnosebenzylmercaptal 49.
Rhamnoso-p-Toluid 83.
Rhaponticin 166.
Rheïn 166.
Rheïngelb 166.
Rheïnsäure 166.
Rheumin 166.
Rhinanthin 427
Rhinanthogenin 424.
Rhodeoretin 391.
Rhodeose 489.
Robinin 252.
Rosaginin 371.
Rosskastanie 154.
Rosskastaniensaponin 296.
Ruberythrinsäure 449.
Rubiadin 458.
Rubiadinglykosid 458.
Rubiansäure 450.
Rufin 226.
Runkelrübensaft 254.
Rutilin 145.
Rutin 262.

Saccharomyces mycoderma 483.
Sabbatin 360.
Safran 141.
Sagradarinde 307.
Salicin 143. 213. 477.
Salicylaldehyd 149. 488.
Salicylalkohol 147.
Salicylsäureglykosid 152.
Salicylsäuremethylester 341. 487.
Saligenin 142. 147.
Saliretin 147. 477.
Salireton 147.
Salzsäuremethylester 182.
Samaderin 272.
Sapindussapogenin 298.
Sapindussapotoxin 217. 297.
Sapogenin 170. 172. 316.

Saponin 214. 217. 489.
Saponinsubstanzen 213.
Saporubrin 169 217.
Sapotin 351.
Sapotiretin 351.
Sapotoxin 223.
Sapotoxinsapogenin 224.
Sarcolobid 389.
Sarsaparillglykoside 118.
Sarsaparill-Saponin 122.
Sarsaparillwurzel 118.
Sarsasapogenin 125.
Sarsasaponin 123. 218.
Scammonia-Wurzel 396.
Scammonin 396.
Scammonolsäure 397.
Scammonsäure 397.
Schwarzwurzel 96.
Scillaïn 114.
Scopoletin 291. 410.
Scopolin 291. 264. 409.
Sebacinsäure 395. 398. 399.
Seifenwurzel 169.
Semen cataputiae minoris 290.
Senegawurzel 274.
Senegin 217. 274.
Senfölsilbernitrat 186.
Senfölsilbersulfat 189.
Senfsamen (schwarze) 183. 195.
Senfsamen (weisse) 191.
Sennesblätter 240.
Sicopirin 239.
Sinalbin 191.
Sinalbinsenföl 193.
Sinapin 195.
Sinapinbromid 196.
Sinapinchlorid 196.
Sinapinjodid 196.
Sinapinnitrat 196.
Sinapinrhodanid 195.
Sinapinsäure 196.
Sinapinsäureäthylester 196.
Sinapinsulfat 196.
Sinapinsulfocyanid 192.
Sinapolin 186.
Sinigrin 183. 192. 259.
Skimmetin 264.
Skimmin 264.
Smilacin 118.
Smilasaponin 121. 217.
Solanin 407. 489.
Sophora-Quercitrin 156.
Sophoretin 242.
Sophorin 241. 262. 318.
Sorbose-Aethylverb. 38.
Spargel 96.
Spirain 488.
Strophanthidin 368.
Strophanthin 365.
Styphninsaure 246.
Sulfosinapisin 192.
Sumach 154.
Syringaaldehyd 357.
Syringasäure 197. 357.
Syringenin 198. 357.
Syringin 198. 356. 489.

Tabernanthe Iboga 365.
Tampicin 400.
Tampicinsäure 401.
Tampicolsäure 401.
Tanacetgerbsäure 467.
Tannenholz 106.
Taraxin 466.
Teläscin 295.
Terpen 141.
Tesu 258.
Tesu-Glykosid 258.
Teträthylfisetin 279.
Tetraäthylsalicin 146.
Tetraäthylquercetin 158.
Tetrabenzoylconvolvulinsäure 394.
Tetrabenzoylsalicin 146.
Tetrabenzoylsarsasaponin 125.
Tetrabromphloretin 227.

Tetracetylconiferin 98.
Tetracetylfisetin 279.
Tetracetylphloretin 229.
Tetrachloralizarin 453.
Tetramethylfisetin 279.
Tetramethyliretol 135.
Tetramethylquercetin 158. 301.
Tetranitrochrysophansäure 168.
Teucrin 406.
Tiliacetin 314.
Tiliacin 314.
Theveresin 380.
Thevetin 380.
Thevetosin 380.
Thioglykoside 44.
Thuja-Quercitrin 156.
Thujetin 105.
Thujetinsäure 105. 106.
Thujegenin 106.
Thujin 105.
Thymolglukosid 64.
Toluido-Galaktosekarbonsäure-Nitril 83.
Toluido-Glukosekarbonsäure-Nitril 82.
Tormentillwurzel 436.
Toxigenon 417. 424.
Triacetyl-Baptigenin 245.
Triacetylemodin 307.
Triacetylhesperetin 270.
Triacetylphloridzin 227.
Triäthoxyphenylpropionsäure 325.
Triäthyläsculetinsäure 291.
Triäthyldaphnetinsäure 324.
Trianiläsculin 290.
Tribenzoylamygdalin 236.
Tribenzoylapigenin 335.
Tribenzoylbaptigenin 245.
Tribenzoylconvolvulin 392.
Tribenzoyliretol 133.
Tribenzoylphloridzin 227.
Tribenzoylpurginsäure 393.
Tribenzoylsaporubrin 170.
Tribromäsculetin 291.
Tribrombaptigenin 245.
Tribromconvolvulin 392.
Trimethylgallussäure 197.
Trimethylphloretin 229.
Tropaeolinsäure 260.
Turpethin 399.
Turpethinsäure 400.
Turpethol 400.
Turpetholsäure 400.

Umbelliferon 264. 291.
Upas antiar 161.
Urechitin 381.
Urechitoxetin 381.
Urechitoxin 381.

Vaccinin 342.
Valdivin 271.
Vanillin 98.
Veilchenwurzel 126.
Verantin 456.
Vernonin 467.
Vicin 254.
Villosin 231.
Villosinsäure 231.
Vincetoxin 390.
Violaquercetin 319.
Viola-Quercitrin 242. 318.
Vitexin 404.
Vitexinglykosid 404.

Waid 199.
Wali Kambing 389.
Weidenrinde 144.
Weinblättern 154.
Wickenpulver 254.
Wistarin 252.

Xanthorhamnin 299. 484. 489.
α-Xanthorhamnin 484.
β-Xanthorhamnin 484.

Xanthostrumarin 467.
Xyloseäthylenmercaptal 52.
Xyloseamylmercaptal 48.
Xylosebenzylmercaptal 50.
Xylose-Phloroglucin 62.
Xylosetrimethylenmercaptal 53.
Xyloso-Chloralose 69.
Xylosteïn 460.

Yucca-saponin 115. 218.

Zitterpappel 142.
Zuckerrübe 96.
Zwiebelschalen 156.

Botanisches Register.

Abies excelsa 96.
Abies pectinata 97.
Achillea Millefolium 470.
Achillea moschata 470.
Achras Sapota 351.
Acokanthera Ouabaïo 374.
Adenostemma ovatum 467.
Adonis aestivalis 178.
Adonis amurensis 177.
Adonis cupaniana 178.
Adonis vernalis 177.
Aesculus 352.
Aesculus Hippocastanum 288. 296. 295.
Aesculus Pavia 296.
Aganosma caryophyllata 364.
Agrostemma Ghitago 173.
Albizzia 239.
Alectorolophus hirsutis 427.
Alectorolophus major 427.
Alectorolophus minor 427.
Allamanda cathartica 364.
Ammi Wisnaga 336.
Amygdalus communis 233.
Amygdalus communis var. dulc. 233.
Amygdalus nana 233.
Anacardiaceae 277.
Anagallis arvensis 346.
Andromeda japonica 337.
Angelium amargozo 167.
Anonaceae 181.
Anthriscus Cerefolium 333.
Antiaris toxicaria 161.
Antirrhinum majus 427.
Apium graveolens 333.
Apium petroselinum 333.
Apocynceae 364.
Apocynum cannabinum 365.
Aquifoliaceae 287.
Araliaceae 331.
Aralia spinosa 331.
Arbutus Uva Ursi 337.
Arctium tomentosum 467.
Arctostaphylos glauca 342.
Arctostaphylos Uva Ursi 342.
Artemisia Absinthium 469.
Asclepiadaceae 381.
Asclepias Cornuti 382.
Asclepias currasavica 382.
Asclepias incarnata 382.
Asclepias tuberosa 382.
Asparagus officinalis 110.
Atractylis gummifera 471.

Baeckea frutescens 477.
Baptisia tinctoria 243.
Barosma betulina 263.
Barosma crenulata 263.
Barosma serratifolia 263.
Barringtonia insignis 477.
Barringtonia Vriesei 477.

Beaumontia multiflora 365.
Beta vulgaris 168.
Betulaceae 153. 487.
Betula lenta 153. 340. 487.
Bignoniaceae 428.
Bocagea Dalfellii 181.
Boldea fragans 182.
Borragineae 403.
Borodichia virgiloides 239.
Borodichia major 239.
Brassica Napus 183.
Brassica Rapa 183.
Bryonia alba 463.
Bryonia dioica 463.
Butea frondosa 258.

Calluna vulgaris 156. 337. 342.
Calycanthaceae 181.
Calycanthus floridus 181.
Camellia japonica 317.
Camellia theifera 316.
Capparis spinosa 262.
Caprifoliaceae 460.
Capsella Bursa pastoris 182.
Caricaceae 319.
Carica Papaya 319.
Carissa ovata 365.
Carlina gummifera 471.
Carya tomentosa 154.
Caryophyllaceae 168.
Cassia alata 239.
Cassia glauca 239.
Cassia Tora 241.
Catalpa bignonioides 428.
Celastraceae 287.
Centaurea cyanus 473.
Cephalanthus occidentalis 439.
Cerbera Odollam 378.
Chamaelirium luteum 110.
Cheiranthus Cheiri 211.
Chenopodiaceae 168.
Chimophila maculata 342.
Chiococca anguifuga 436.
Chiococca racemosa 436.
Chlorogalum pomeridianum 110.
Chrysanthemum tanacetum 467.
Cichorium Intybus 472.
Cinchona Calisaya 429.
Cistaceae 318.
Citrus Aurantium 268.
Citrus Bigaradia 268.
Citrus chilensis 468.
Citrus decumana 265. 268.
Citrus Limetta 268.
Citrus Limonum 268. 483.
Citrus longifolia 268.
Citrus mandarin 268.
Citrus vulgaris 268.
Citrus vulg. var. curasaviensis 268.
Cochlearia Armoracia 183.
Combretaceae 329.
Compositae 466.
Convallaria majalis 115.
Convolvulaceae 391. 489.
Convolvulus panduratus 398.
Convolvulus Scammonia 396.
Cordia bantamensis 403.
Cordia grandis 403.
Coriariaceae 276.
Coriaria myrtifolia 276.
Coronilla scorpioides 253.
Corynocarpaceae 286.
Corynocarpus 286.
Cosmostigma racemosum 381.
Cotoneaster vulgaris 233.
Crataegus oxyacantha 233.
Crocus sativus 139.
Cruciferae 182.
Cucumis Prophetarum 461.
Cucurbitaceae 461.
Curanga amara 411.
Cuscuta Epithymum 402.
Cusparia trifoliata 263.
Cyclamen europaeum 348.
Cyclamen persicum 348.
Cyclopia-Arten 247.

Cydonia vulgaris 233.
Cynanchum Vincetoxicum 390.

Daemia extensa 382.
Danais fragans 435.
Daphne alpina 322.
Daphne Mezereum 322.
Datiscaceae 320.
Datisca cannabina 320.
Digitalis purpurea 413.
Diosma-Arten 268.
Dipterocarpaceae 317.
Dregia volubilis 382.
Duranta Ellisia 404.

Ecballium Agreste 462.
Ecballium Elaterium 462.
Ecballium officinale 461.
Echinocystis californica 466.
Ehretia tennifolia 403.
Empleurum serrulatum 483.
Entada scandens 239.
Epigaea repens 342.
Epiphegus-virginiana 428.
Ericaceae 337. 487.
Erica herbacea 337.
Eriodictyon glutinosum 403.
Eriostoma albicaulis 429.
Erythraea Centaurium 362.
Erythroxylaceae 488.
Erythroxylon coca 488.
Esenbeckia febrifuga 430.
Eucalyptus macrorhyncha 330.
Eupatorium laeve 467.
Eupatorium perfoliatum 468.
Eupatorium purpureum 468.
Euphorbiaceae 276.
Euphorbia Lathyris 290.
Euphrasia odontites 427.
Eurybia moschata 472.
Evonymus atropurpureus 287.
Evonymus europaeus 287.
Exostemma longiflorum 429.

Fabiana imbricata 408.
Fabiana indica 139.
Fagaceae 153.
Forsythia suspensa 354.
Fragaria vesca 231.
Fraxinus excelsior 352.

Gardenia grandiflora 139. 429.
Gastrolobium bilobum 246.
Gaultheria fragantissima 487.
Gaultheria leschenaultii 487.
Gaultheria leucocarpa 487.
Gaultheria odorata 487.
Gaultheria procumbeus 340. 342. 487.
Gaultheria punctata 487.
Gaultheria serpyllifolia 487.
Gelsemium sempervirens 288. 359.
Gentianaceae 360.
Gentiana lutea 363.
Globulariaceae 428.
Globularia Alypum 428.
Globularia vulgaris 428.
Gmelina asiatica 404.
Gonolobus Condurango 382.
Gossypium herbaceum 314.
Gramineae 109.
Gratiola officinalis 426.
Gymnema 234.
Gymnema hirsutum 386.
Gymnema montanum 386.
Gymnema sylvestre 386.
Gypsophila arrostii 171.
Gypsophila paniculata 171.

Hamamelidaceae 478.
Hamamelis virginica 478.
Hedera Helix 331.
Helianthemum annuum 318.
Helianthus annuus 468.
Helleboris foetidus 178.
Helleboris niger 178. 180.
Helleboris viridis 178. 180.

Herniaria glabra 168.
Herniaria hirsuta 168.
Hippophaea rhamnoides 156.
Hydrangea arborescens 212.
Hydrophyllaceen 403.
Hymediction-Arten 429.
Hymenodiction excelsum 288.
Hyoscyamus niger 407.
Hippocastanaceae 288.

Ilex paraguariensis 287. 444.
Ilickxia arborea 365.
Illipe mac Clayana 317.
Indigofera Anil 199.
Indigofera argentea 199.
Indigofera disperma 199.
Indigofera leptostachya 480.
Indigofera tinctoria 199.
Ipomoea panduratus 398.
Ipomoea Purga 391.
Ipomoea simulans 400.
Ipomoea Turpethum 399.
Iridaceae 126. 476.
Iris florentina 126.
Isatis tinctoria 199. 479.
Jalapa Orizabensis 396.
Jonidium subfructicosum 318.
Juniperus Sabina 107.

Labiatae 406.
Ladenbergia oblongifolia 429.
Ladenbergia pedunculata 431.
Lantana hispida 404.
Lappa tomentosa 416.
Larix europaea 96.
Lauraceae 487.
Lawsonia inermis 326.
Ledum palustre 337. 342.
Leguminosae 239. 479.
Leptandra virginica 411.
Leucodendron concinuum 163.
Ligustrum vulgare 356.
Liliaceae 109.
Linaceae 260.
Lindera benzoin 487.
Linum usitatissimum 260.
Loganiaceae 359.
Lolium temulentum 109.
Lonicera Xylosteum 460.
Lycopus virginicus 406.
Lythraceae 326.

Magnoliaceae 181.
Magnolia macrophylla 181.
Mallotus phillippinensis 276.
Malvaceae 314.
Megarrhiza californica 466.
Melampyrum cristatum 427.
Menyanthes trifoliata 360.
Mespilus japonica 233.
Millettia atropurpurea 239.
Momordica elaterium 462.
Monimiaceae 182.
Monnina polystachya 483.
Monotropa Hypopitys 340. 488
Moraceae 161.
Morinda citrifolia 446.
Morinda umbellata 446.
Morrenia brachystephana 382.
Murraya exotica 264.
Muscari comosum 110.
Myrtaceae 330. 477.

Nerium Oleander 371. 373.
Nerium odorum 370.
Nerium tinctorium 199.
Nigella sativa 176.

Oleaceae 352.
Olea Fragans 354.
Omphalocarpum procerum 351.
Ononis spinosa 250.
Orobanchaceae 428.
Orthosiphon staminens 406.
Osyris Compressa 164.

Papilionaceae 199. 479.
Paris quadrifolia 116.

Parmentaria cerifera 428.
Pavia rubra 296.
Pedicularis palustris 427.
Periploca graeca 387.
Persica vulgaris 233.
Peumus boldus 182.
Pharbitis Nil 401.
Phillyrea aagustifolia 354.
Phillyrea latifolia 354.
Phillyrea medica 354.
Phytolaccaceae 168.
Phytolacca decandra 168
Picrorhiza Kurrosa 411.
Pilea pumila 163.
Pinaceae 96.
Pinus picea 107.
Pinus strobus 97.
Pinus sylvestris 107.
Pleurostylia Wightii 287.
Plumiera acutifolia 376.
Plumiera lancifolia 378.
Podophyllum peltatum 156.
Polygala-Arten 340.
Polygalaceae 272. 483. 488.
Polygala Baldwini 488.
Polygala calcarea 488.
Poligala depressa 488.
Polygala javana 488.
Polygala oleifera 488.
Polygala Senega 272. 488.
Polygala serpillacea 488.
Polygala variabilis 488.
Polygala venenosa 276.
Polygala vulgaris 488.
Polygonaceae 194. 479.
Polygonum cuspidatum 165.
Polygonum fagopyrum 262.
Polygonum tinctorium 199. 480.
Populus alba 144.
Populus angulosa 144.
Populus balsamea 144.
Populus balsamifera 144.
Populus graeca 144.
Populus grandiculata 144.
Populus minilifera 142. 144.
Populus nigra 142. 144.
Populus pyramidalis 142. 144.
Populus tremula 141. 144.
Populus virginica 144.
Potentilla tormentilla 432.
Pottsia cantoniensis 364.
Prangos pabularia 333.
Premna foetida 404.
Premna pubescens 404.
Premna sambucina 404.
Primulaceae 348.
Prodasia lactescens 450.
Proteaceae 164.
Prunus armenica 233.
Prunus avium 233.
Prunus cerasus 233.
Prunus cerasus austera 233.
Prunus chamaecerasus 233.
Prunus domestica 233.
Prunus Laurocerasus 233. 238.
Prunus Mahaleb 233.
Prunus Padus 233. 238.
Prunus spinosa 233. 288.
Punicaceae 327.
Punica Granatum 327.
Pygeum 234.
Pyrolaceae 488.
Pyrola chlorantha 342.
Pyrola elliptica 342.
Pyrola rotundifolia 342.
Pyrola umbellata 342.
Pyrus communis 233.
Pyrus malus 233.

Quercus tinctoria 153.
Quillaja Saponaria 221.

Rabalaisia philippensis 483.
Randia dumetarum 437.
Ranunculaceae 176.
Reseda luteola 154.

Rhamnaceae 298. 484.
Rhamnus amygdalina 299,
Rhamnus Cathartica 304.
Rhamnus chlorofora 311.
Rhamnus Frangula 304. 310.
Rhamnus infectoria 299. 303. 484.
Rhamnus oleoides 299.
Rhamnus Purshiana 299.
Rhamnus saxatilis 299.
Rhamnus tinctoria 299. 303.
Rhamnus utilis 311.
Rheumpyramidale 166.
Rhododendron ferrugineum 337.
Rhus cotinus 277.
Rhus rhodanthema 286.
Ribes grossularia 212.
Ribes rubrum 212.
Robinia pseudacacia 252.
Rosaceae 213. 479. 487.
Rottlera tinctoria 276.
Rubiaceae 429.
Rubia cordifolia 447.
Rubia munjista 447. 455. 460.
Rubia Sikkimensis 447. 459.
Rubia tinctorum 447. 449.
Rubus Villosus 231.
Rumex aquaticus 166.
Rumex hydrolopathum 166.
Rumex maritimus 166.
Rumex obtusifolius. 156. 166.
Rumex palustris 166.
Rumex Patientia 166.
Rumex spinosa 213.
Rutaceae 261. 483.
Ruta graveolens 262.

Sabbatia Elliotti 360.
Salicaceae 141. 477.
Salix alba 144.
Salix amygdalina 144.
Salix argentea 144.
Salix babylonica 144.
Salix bicolor 144.
Salix Caprea 144.
Salix daphnoides 144.
Salix fissa 144.
Salix fragilis 144.
Salix hastata 144.
Salix helix 143.
Salix incana 144.
Salix Lambertina 144.
Salix pentandra 144.
Salix polyandra 144.
Salix praecox 144.
Salix purpurea 144.
Salix Russeliana 144.
Salix triandra 144.
Salix viminalis 144.
Salix vitellina 144.
Samadera indica 272.
Santalaceae 164. 478.
Sapindaceae 297. 484.
Sapindus Rarak 484.
Sapindus saponaria 297.
Saponaria officinalis 213.
Saponaria rubra 169.
Sapotaceae 350.
Sarcolobus narcoticus 389.
Saxifragaceae 212.
Scilla maritima 114.
Scopolia japonica 409.
Scorzonera hispanica 96. 467.
Scrophulariaceae 412.
Scrophularia nodosa 411.
Scutellaria laterifolia 406.
Simaba Cedron 271.
Simaba valdivia 271.
Simarubaceae 271.
Sinapis alba 183. 191.
Sinapis juncea 183.
Sinapis niger 183.
Skimmia japonica 264.
Smilax glycyphylla 125.
Smilax medica 118.
Smilax officinalis 118.
Smilax papyracea 118.

Smilax pseudosyphilitica 118.
Smilax syphilitica 118.
Solanaceae 407.
Solanum Dulcamara 407.
Sophora japonica 241.
Sorbus aucuparia 233.
Spiraea filipendula 487.
Spiraea kamschatica 487.
Spiraea palmata 487.
Spiraea ulmaria 144. 203. 340. 487.
Stachytarpheta indica 404.
Streblus asper 162.
Strophanthus glaber 374.
Strophanthus hispidus 365.
Strophanthus Kombé 365.
Strychnos nux vomica 359. 444.
Swertia chirata 360.
Syderoxylon 351.
Syringa vulgaris 356.

Tamaris africana 156.
Tamaris gallica 156.
Taraxacum officinale 466.
Terminalia chebula 329.
Teucrium fructicans 406.
Theaceae 316.
Thea chinensis var-assamica 316.
Thevetia neriifolia 380.
Thevetia Yccotli 380.
Thuja occidentalis 105. 107.
Thymelaeaceae 322.
Tiliaceae 314.
Trillium erectum 110.
Tropaeolaceae 258. 483.
Tropaeolum Majus 259.
Tylophora tenerrima 382.

Umbelliferae 333.
Urechitis suberecta 381.
Urginea Scilla 114.
Urticaceae 163.

Vaccinium Myrtillus 344.
Vaccinium vitis idaea 342.
Verbenaceae 403.
Verbena urticifolia 404.
Vernonia nigritiana 467.
Veronica virginica 411.
Viburnum sambucinum 461.
Vicia Faba 254. 257.
Vicia sativa 254. 257.
Viola tricolor 297.
Viola tricolor, var. arvensis 318.
Viola tricolor var. vulgaris 318.
Vitaceae 313.
Vitex littoralis 464.
Vitis vinifera 313.

Wattakaka viridiflora 382.
Willughbeia firma 364.
Willughbeia javanica 364.
Wistaria chinensis 252.

Xanthium strumarium 466.
Xanthoxylon caribaeum 483.

Yucca filamentosa 115.

Ziziphus 484.

Gebrüder Borntraeger Verlagsbuchhandlung Berlin
SW 46 Schönebergerstr. 17a

Die Harze und die Harzbehälter. Historisch-kritische und experimentelle in Gemeinschaft mit zahlreichen Mitarbeitern ausgeführte Untersuchungen von **Professor Dr. A. Tschirch,** Direktor des pharmaceutischen Institutes der Universität Bern. Mit 6 Tafeln. Geheftet 18 Mk., in Halbfranz gebunden 20 Mk.

Die mikroskopische Analyse der Drogenpulver. Ein Atlas für Apotheker, Drogisten und Studirende der Pharmacie von **Professor Dr. L. Koch.** Erster Band: Die Rinden und Hölzer. Erste Lieferung mit 3 Tafeln. Lex.-Octav. Broschirt 3 Mk. 50 Pfg.

Für die Prüfung der Pulver, die z. Z. im Vordergrund des praktischen Interesses steht — der Apotheker wird künftighin gehalten sein, die mikroskopische Controlle seiner Einkäufe vorzunehmen — fehlte ein Werk, das textlich und bildlich den Gegenstand genügend eingehend behandelt.

Das Werk erscheint in zwanglosen Lieferungen, die bis zur Vollendung eines Bandes auch einzeln zum Subscriptionspreis abgegeben werden. Mit Abschluss eines jeden Bandes tritt Preiserhöhung ein.

Berichte der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft. Im Auftrag der Gesellschaft herausgegeben vom Vorstande. — Preis für den Jahrgang 10 Mk. — Vollständig liegen vor Jahrgang I—IX: Preis 74 Mk.

Die „Berichte der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft" bringen in den bisher erschienenen neun Jahresbänden Originalarbeiten aus allen Gebieten der Pharmacie und den mit ihr in Beziehung stehenden Naturwissenschaften. — Den Heften werden unabhängig-kritische Besprechungen der neuesten Fachlitteratur beigegeben.

Probenummern stehen gratis und franco zur Verfügung.

Ausführliche Verlagsverzeichnisse gratis und franco.

FEB 4 1921